

공개특허특1999-0063491

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)(51) Int. Cl. <sup>6</sup>  
G02F 1/133(11) 공개번호 특1999-0063491  
(43) 공개일자 1999년07월26일

(21) 출원번호 10-1998-0058844

(22) 출원일자 1998년12월26일

(30) 우선권주장 1997-360751 1997년12월26일 일본(JP)

(71) 출원인 닛뽕세끼유가부시끼가이샤 오오자와 슈지로  
일본국 도쿄도 미나토구 니시신바시 1쵸메 3-12(72) 발명자 요다 에이지  
일본국 가나가와켄 요코하마시 나가구 씨도리쵸 8반쵸 닛뽕세끼유가부시끼가  
이샤 나이  
누마오 요스게  
일본국 가나가와켄 요코하마시 나가구 씨도리쵸 8반쵸 닛뽕세끼유가부시끼가  
이샤 나이  
도요오카 다케히로  
일본국 가나가와켄 요코하마시 나가구 씨도리쵸 8반쵸 닛뽕세끼유가부시끼가  
이샤 나이

(74) 대리인 이돈상

심사청구 : 없음

## (54) 액정표시장치 및 그의 구동방법

## 요약

(과제)

표시콘트라스트, 계조(階調)특성 및 표시색의 시각특성의 개량된 트위스티드 네마틱형의 액정표시장치를 제공한다.

(해결수단)

광학적으로 정의 일축성을 나타내는 액정성 고분자로부터 형성되고, 당해 액정성 고분자가 액정상태에 있어서 형성한 네마틱 하이브리드 배향을 고정화한 적어도 1매의 보상필름, 전극을 갖춘 한 쌍의 투명기판과 당해 기판 사이에 협지된 네마틱 액정으로 구성되는 구동용 트위스티드 네마틱형 액정셀 및 당해 액정셀의 상하에 배치되는 2매의 편광판으로 구성되며, 또한 전기 액정셀을 구성하는 네마틱 액정의 굴절을 이방성( $\Delta n$ )과 당해 액정셀에 있어서의 액정층의 두께(d)와의 곱( $\Delta nd$ )이 200nm ~ 500nm이하이고, 또한 구동용 트위스티드 네마틱형 액정셀의 백표시 때의 구동전압을, 당해 액정셀을 구성하는 네마틱형 액정분자의 틸트각이 10~30도의 범위가 되도록 설정되어 있는 트위스티드 네마틱형 액정표시장치.

## 대표도

도7

## 명세서

## 도면의 간단한 설명

도1은 본 발명에 있어서의 틸트방향의 개념도.

도2는 본 발명에 있어서의 프레틸트 방향의 개념도.

Best Available Copy

도3은 보상필름의 틸트각 측정에 쓴 광학측정계의 배치도.

도4는 보상필름의 틸트각 측정에 쓴 광학측정계에 있어서의 시료 및 편광판의 축방위와의 관계.

도5는 참고예1에 있어서의 겔보기의 리타데이션치와 시료의 경사각과의 관계.

도6은 참고예1에 있어서의 보상필름의 침지 후의 막두께와 정면에서의 겔보기의 리타데이션치와의 관계.

도7은 보상필름의 배향구조의 개념도.

도8은 실시예1 및 2에 있어서의, 각 광학소자의 축배치.

도9는 실시예1의 등콘트라스트곡선.

도10은 실시예2의 등콘트라스트곡선.

도11은 비교예1의 등콘트라스트곡선.

도12는 백표시 때에 있어서의 구동용 트위스티드 네마틱형 액정셀의 개념도.

1, 1' 전극

2, 2' 투명기판

3, 3' 보상필름

4, 4' 편광판

5 네마틱 액정분자

6 구동용 트위스티드 네마틱형 액정셀

7 액정셀의 두께방향에 있어서의 중앙부

도13은 참고예2에 있어서, 구동용 트위스티드 네마틱형 액정셀의 두께방향에 있어서의 중앙부에 존재하는 액정 분자의 틸트각 측정에 쓴 광학측정계의 배치도.

도14은 참고예2에 있어서, 구동용 트위스티드 네마틱형 액정셀의 두께방향에 있어서의 중앙부에 존재하는 액정 분자의 틸트각 측정에 쓴 광학측정계의 시료 및 편광판의 축방위와의 관계도.

도15은 참고예 2에 있어서, 전압을 인가하면서 구동용 트위스티드 네마틱형 액정셀의 두께방향에 있어서의 중앙 부에 존재하는 액정분자의 장축방향으로 기울여 측정한 투과율, 시료의 기울기각의 관계 및 계산에 의해 구해지는 투과율의 관계도.

도16은 실시예3 및 4에 있어서의 각 광학소자의 축배치.

도17은 실시예3에 있어서의 좌우 및 상하(상방향이 시야각정)의 계조특성.

도18은 실시예4에 있어서의 좌우 및 상하(상방향이 시야각정)의 계조특성.

도19는 비교예2에 있어서의 좌우 및 상하(상방향이 시야각정)의 계조특성

도20은 비교예3에 있어서의 좌우 및 상하(상방향이 시야각정)의 계조특성.

도21은 비교예4에 있어서의 좌우 및 상하(상방향이 시야각정)의 계조특성.

도22은 비교예5에 있어서의 좌우 및 상하(상방향이 시야각정)의 계조특성.

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야 종래기술

본 발명은, 표시콘트라스트, 제조특성 및 표시색의 시야각특성의 개량된 트위스티드 네마틱형의 액정표시장치에 관한다.

#### (종래의 기술)

TFT소자 혹은 MIM소자 등을 쓴 액티브 구동의 트위스티드 네마틱형 액정표시장치(이하 TN-LCD라고 약칭한다)는, 박형(薄型), 경량, 저소비전력이라는 LCD의 본래의 특장에 더하여, 정면에서 보았을 경우 CRT에 필적하는 화질을 갖기 때문에, 노트북퍼스널컴퓨터, 휴대용 텔레비전, 휴대용 정보단말 등의 표시장치로서 널리 보급되고 있다. 그렇지만, 종래의 TN-LCD에 있어서는, 액정분자가 갖는 굴절을 이방성때문에 비스듬히 보았을 때에 표시색이 변화하거나 혹은 표시콘트라스트가 저하한다고 하는 시야각의 문제를 본질적으로 피할 수 없어, 그 개량이 강하게 요망되고 있으며, 개량을 위한 여러가지 시도가 이루어지고 있다.

1개의 화소(畫素)를 분할하여 각각의 화소에의 인가전압을 일정한 비로 바꾸는 방법(하프톤 그레이 스케일법), 1개의 화소를 분할하여 각각의 화소에서의 액정분자의 일어서기 방향을 바꾸는 방법(도메인 분할법), 액정에 횡전계(橫電界)를 거는 방법(IPS법), 수직 배향시킨 액정을 구동하는 방법(VA액정법), 혹은 벤드배향셀과 광학보상판을 짜맞추는 방법(OCB법) 등이 제안되고, 개발·시작(試作)되고 있다.

그렇지만 이것들의 방법은 일정한 효과는 있지만, 배향막, 전극, 액정배향 등을 바꾸지 않으면 안 되고, 그것을 위한 제조기술 확립 및 제조설비의 신설이 필요해져, 결과적으로 제조의 곤란과 코스트 고(高)를 초래하고 있다.

한편 TN-LCD의 구조는 일절 바꾸지 않고, 종래의 TN-LCD에 광학보상필름을 짜넣는 것으로 시야각을 확대시키는 방법이 있다. 이 방법은 TN-LCD 제조설비의 개량·증설이 불필요하고 코스트적으로 우수하며, 간편하게 사용할 수 있는 이점이 있기 때문에, 주목되고 있으며 많은 제안이 있다.

노머리화이트(NW) 모드의 TN-LCD에 시야각 문제가 발생하는 원인은, 전압을 인가한 흑표시 때의 셀 중의 액정의 배향상태에 있다. 이 경우 액정은 거의 수직 배향하고 있으며 광학적으로 정의 일축성으로 되어 있다. 따라서, 시야각을 넓히기 위한 광학보상필름으로서, 액정셀의 흑표시 때의 정의 일축성을 보상하기 위해서, 광학적으로 부의 일축성을 나타내는 필름을 쓰는 제안이 이루어지고 있다. 또 셀 중의 액정이, 흑표시 때에 있어서도, 배향막 계면 부근에서는 셀 계면과 평행 혹은 기운 배향을 하고 있는 것에 착안하여, 광학축이 기운 부의 일축성의 필름을 써서 보상하는 것에 의해, 더욱 시야각 확대효과를 높이는 방법도 제안되고 있다.

예컨대 특개평 4-349424, 6-250166호 공보에는 나선축이 기운 폴레스테릭필름을 쓴 광학보상필름 및 그것을 쓴 LCD가 제안되고 있다. 그러나 나선축이 기운 폴레스테릭필름을 제조하는 것은 곤란하며, 실제로도 이들 특허 중에는 나선축을 기울이기 위한 방법이 전혀 기재되어 있지 않다. 또 특개평 5-249547, 6-331979호 공보에는 광축이 기운 부의 일축 보상을 쓴 LCD가 제안되고 있으며, 구체적인 실시형태로서는 다층박막(多層薄膜) 보상을 쓰고 있다. 더욱이 특개평 7-146409, 8-5837호 공보 등에 있어서 광축이 기운 부의 일축성 보상필름으로서 디스코틱 액정을 경사 배향시킨 광학보상필름 및 그것을 쓴 LCD가 제안되고 있다. 그러나 디스코틱 액정은 화학 구조가 복잡하고 합성이 번잡하다. 또 저분자 액정이기 때문에 필름화 할 경우, 광가교(光架橋) 등의 복잡한 프로세스를 필요로 하고, 공업적 제조에 곤란이 따라 결과적으로 코스트 고가 된다.

보상필름의 다른 형태로서는 정의 일축성을 갖는 액정성 고분자를 쓴 배향필름도 제안되고 있다. 예컨대 특개평 7-140326호 공보에 있어서 비틀림 틸트배향한 액정성 고분자 필름으로 이루어진 LCD용 보상판이 제안되어 있으며, LCD의 시야각 확대에 쓰이고 있다. 그러나 틸트배향에 더하여 비틀림 배향을 동시에 도입하는 것은 공업적으로는 용이하지 않다. 또 특개평 7-198942, 7-181324호 공보에는 유사기술로서, 네마틱 액정성 고분자를 광축이 판면과 교차하도록 배향시킨 필름으로 이루어진 시각보상판 및 그것을 쓴 LCD가 제안되고 있다. 그러나 이 경우도 광축을 단순히 경사지게 한 보상판을 쓰고 있기 때문에, 시야각 확대효과가 충분하다고는 말할 수 없다.

#### 발명이 이루고자하는 기술적 과제

본 발명은 이들 상기 과제를 해결하는 것이며, 특정의 구동용 트루스티드 네마틱형 액정셀과 네마틱 하이브리드 배향 보상필름을 짜맞추는 것에 의해, 종래에 없는 고(高)콘트라스트, 광시야각화가 달성된 트루스티드 네마틱형 액정표시장치를 제공하는 것이다.

### 발명의 구성 및 작용

즉, 본 발명의 제1은, 광학적으로 정의의 일축성을 나타내는 액정성 고분자로부터 실질적으로 형성되고, 당해 액정성 고분자가 액정상태에 있어서 형성한 네마틱 하이브리드 배향을 고정화한 적어도 1매의 보상필름, 전극을 갖춘 한 쌍의 투명기판과 당해 기판 사이에 협지된 네마틱 액정으로 구성되는 구동용 트루스티드 네마틱형 액정셀 및 당해 액정셀의 상하에 배치되는 2매의 편광판으로 적어도 구성되고, 또한 전기 액정셀을 구성하는 네마틱 액정의 굴절률 이방성( $\Delta n$ )과 당해 액정셀에 있어서의 액정층의 두께( $d$ )와의 곱( $\Delta nd$ )이 200nm~500nm 이하인 것을 특징으로 하는 트루스티드 네마틱형 액정표시장치이다.

본 발명의 제2는, 광학적으로 정의의 일축성을 나타내는 액정성 고분자로부터 실질적으로 형성되고, 당해 액정성 고분자가 액정상태에 있어서 형성한 네마틱 하이브리드 배향을 고정화한 적어도 1매의 보상필름, 전극을 갖춘 한 쌍의 투명기판과 당해 기판 사이에 협지된 네마틱 액정으로 구성되는 구동용 트루스티드 네마틱형 액정셀 및 당해 액정셀의 상하에 배치되는 2매의 편광판으로 적어도 구성되고, 또한 구동용 트루스티드 네마틱형 액정셀의 백표시 때의 구동전압을, 당해 액정셀을 구성하는 네마틱 액정분자의 틸트각이 10~30도의 범위가 되도록 설정되어 있는 것을 특징으로 하는 트루스티드 네마틱형 액정표시장치에 관한다.

더욱이, 본 발명의 제3은, 구동용 트루스티드 네마틱형 액정셀의 백표시 때의 구동전압을, 당해 액정셀을 구성하는 네마틱 액정분자의 틸트각이 10~30도의 범위가 되도록 설정하는 것을 특징으로 하는 상기의 트루스티드 네마틱형 액정표시장치의 구동방법에 관한다.

(발명의 실시의 형태)이하, 본 발명에 관해서 더욱 상세히 설명한다.

본 발명에 쓰이는 구동용 트루스티드 네마틱형의 액정셀(이하, TN액정셀이라고 약칭한다)을 구동방식으로 분류하면, 단순 매트릭스방식, 능동소자를 전극으로서 쓰는 TFT(Thin Film Transistor) 전극, MIM(Metal Insulator Metal, 및 TFD ; Thin Film Diode) 전극을 쓰는 액티브 매트릭스방식 등과 같이 세분화할 수 있다. 본 발명에서는, 어느 것인가의 구동방식의 TN액정셀에 대해 현저한 효과를 발휘할 수가 있다.

본 발명에 쓰이는 TN액정셀은, 당해 액정셀의 굴절률 이방성( $\Delta n$ )과 당해 액정셀의 액정층의 두께( $d$ )와의 곱으로 나타내어지는  $\Delta nd$ 치가, 통상 200nm~500nm 이하, 바람직하게는 250nm~470nm 이하, 특히 바람직하게는 300nm~450nm 이하, 가장 바람직하게는 300nm~400nm의 범위이다. 500nm보다 클 경우, 위에서 설명하는 보상필름과 짜맞추었을 때의 시야각 개선효과가 부족해질 우려가 있고, 또 반응속도가 느려질 가능성이 있다. 또 200nm보다 작을 경우, 당해 보상필름과 짜맞추었을 때, 시야각의 개선효과는 있지만 정면의 휘도, 콘트라스트의 저하를 생기게 할 우려가 있다.

본 발명에 쓰이는 TN액정셀의 구동전압은, 백표시 때에 있어서의 당해 액정셀의 네마틱 액정분자의 틸트각을 소망의 치로 설정하는 것에 의해 특징지어진다. 또한 본 발명에 있어서의 네마틱 액정분자의 틸트각이란, 당해 액정셀의 두께방향에 있어서의 중앙부(도12의 실선으로 둘러싼 부분(7))에 존재하는 네마틱 액정분자의 틸트각이다.

일반적으로 노머리화이트 모드의 TN액정셀에 있어서는, 전압무인가(電壓無印加) 시에 당해 셀의 막두께 방향에 있어서의 중앙부에 존재하는 네마틱 액정분자의 틸트각은, 셀기판 계면의 프레틸트각의 치와 거의 동등, 또는 비틀림구조의 안정화를 위해서 첨가되는 카이랄제의 영향에 의해 당해 프레틸트각보다 작은 치로 되어 있다. 또 백표시 때에 있어서의 구동전압은, 무인가 또는 무전인가 시에 있어서의 네마틱 액정의 배향구조를 변화시키지 않는 전압으로 통상 설정되어 있다.

본 발명에 쓰는 TN액정셀의 백표시 때에 있어서의 구동전압은, 상기과 같은 구동전압의 설정방법과는 달리, 당해 액정셀의 두께방향에 있어서의 중앙부에 존재하는 네마틱 액정분자의 틸트각이 절대치로서 통상 10~30도, 바람직하게는 15~25도가 되도록 설정하는 것이 바람직하다. 틸트각이 30도보다 커지도록 구동전압을 설정한 TN액정셀을, 후술하는 보상필름과 짜맞추어 쓴 경우, 시야각 특성의 개선은 있지만, 정면 휘도의 저하, 콘트라스트의 저하를 생기게 할 우려가 있다. 또 틸트각이 10도보다 작아지도록 구동전압을 설정한 TN액정셀을 쓴 경우에는, 당해 보상필름과 짜맞추어도 시야각 특성의 개선효과가 부족해질 우려가 있다.

상기 틸트각을 10~30도의 범위가 되도록 설정하기 위한 구동전압은, TN액정셀을 구성하는 네마틱 액정의 탄성정수나, 당해 셀의 셀갭, 비틀림각, 프레틸트각 등에 의해 다르기 때문에 일률적으로 말할 수 없지만, 절대치로서 통상 0.1V~2.3V, 바람직하게는 0.3V~2.1V의 범위이다. 설존동전압이 상기 범위에서 벗어난 경우, 소망의 틸트

각을 얻지 못할 우려가 있다. 또 후술하는 보상필름과 짜맞춘 경우, 시야각 특성의 개선효과가 부족해질 우려가 있다.

또 본 발명에 있어서는, 구동전압의 인가법에 관해서는 특히 제한은 없다. 통상전압을 인가하는 방법으로서, 셀 기판 내측의 전극에 외부의 구동회로에서 직접 전압을 인가하는 방법, 전극에 2단자의 비선형소자 또는 3단자의 능동소자를 배치하고, 이 비선형소자의 스위칭에 의해 전압을 인가하는 방법 등이 있다. 여기서 2단자의 비선형소자로서는, 강유전체를 사용한 용량의 비선형을 이용한 것, 전기저항의 비선형을 나타내는 다이오드, MIM(Metal Insulator Metal), 배리스터 등이 예시된다. 또 3단자의 능동소자로서는, 셀기판상에 형성한 TFT(Thin Film Transistor), MOS(Metal-Oxide Semiconductor)어레이, SOS(Silicon on Sapphire) 등이 예시된다. 또 TN액정셀의 외측에 별도 방전셀을 설치하고, 방전에 의해 발생하는 전압을 당해 액정셀에 인가하는 방법도 있다. 본 발명에 있어서는, 어느 방법도 쓸 수가 있다.

또 본 발명에 쓰이는 TN액정셀은, 당해 액정셀에 포함되는 네마틱 액정의 굴절을 이방성( $\Delta n$ )과 당해 액정셀의 액정층의 두께(d)와의 곱으로 나타내어지는  $\Delta nd$ 치가, 통상 300nm~500nm인 것이 바람직하다. 500nm보다 클 경우, 후술하는 보상필름과 짜맞추었을 때의 시야각 개선효과가 부족해질 우려가 있다. 또 반응속도가 느려질 가능성이 있다. 더욱이 300nm보다 작을 경우, 당해 보상필름과 짜맞추었을 때, 시야각의 개선효과는 있지만 정면의 휘도, 콘트라스트의 저하를 생기게 할 우려가 있다.

또 TN액정셀은, 네마틱 액정의 액정분자의 배향 결합을 저감하기 위해 미리 당해 액정분자에 프레틸트각을 부여하는 것이 바람직하다. 프레틸트각은 통상 5°이하이다.

또, 일반적으로 TN액정셀은, 당해 액정셀 내의 네마틱 액정의 장축이 상하기판 사이에서 대략 90°비틀려 있다. 액정셀에 전압을 인가하지 않는 상태에서는 입사한 직선편광은 그 선광성에 의해 90°비틀려서 출사한다. 액정셀에 전압을 인가하면 액정분자의 장축은 전계방향으로 배향하고 선광성은 소실한다. 따라서 이 선광의 효과를 충분히 얻기 위해서, 본 발명에 쓰이는 TN액정셀의 트위스트각은, 통상 70°~110°, 바람직하게는 85°~95°인 것이 바람직하다. 또한 당해 액정셀 중의 액정분자의 비틀림 방향은, 좌 및 우방향의 어느 쪽이라도 좋다.

이어서 본 발명에 쓰이는 보상필름에 관해서 설명한다. 당해 필름은, 광학적으로 정의 일축성을 나타내는 액정성 고분자,

구체적으로는 ① 광학적으로 정의 일축성을 나타내는 액정성 고분자 화합물, 또는 ② 적어도 1종의 그 액정성 고분자화합물을 함유하는 광학적으로 정의 일축성을 나타내는 액정성 고분자조성물, 로 이루어지고, 그 액정성 고분자화합물 또는 그 액정성 고분자조성물이 액정상태에 있어서 형성한 네마틱 하이브리드 배향을 고정화하여 형성된다.

당해 보상필름은, 네마틱 하이브리드 배향을 고정화한 필름이기 때문에, 액정성 고분자의 다이렉터가 필름의 막 두께 방향의 모든 장소에 있어서 다른 각도를 향하고 있다. 따라서 당해 보상필름은, 필름이라는 구조체로서 보았을 경우, 더 이상 광축은 존재하지 않는다.

이와 같은 네마틱 하이브리드 배향을 고정화한 보상필름은, 그 필름의 상면과 하면에서는 광학적으로 등가(等價)가 아니다. 따라서 상면에 있어서 설명한 TN액정셀에 배치하는 경우, 어느 쪽의 면을 그 액정셀 측에 배치하는지에 따라서 시야각 확대효과가 다소 다르다. 본 발명에서는, 어느 쪽의 면을 배치해도 충분한 시야각 확대효과를 얻을 수가 있지만, 그 중에서도 보상필름의 상하 2면의 내, 액정성 고분자의 다이렉터와 필름평면과의 이루는 각도가 작은 쪽의 면을 액정셀에 최대한 근접하도록 배치하는 것이 바람직하다.

여기서 본 발명에 쓰이는 보상필름의 여러 가지의 파라미터에 관해서 설명한다.

우선 보상필름의 막두께는, 통상 0.1~20 $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 0.2~10 $\mu\text{m}$ , 특히 바람직하게는 0.3~5 $\mu\text{m}$ 의 범위이다. 막두께가 0.1 $\mu\text{m}$  미만일 때는, 충분한 보상효과를 얻지 못할 우려가 있다. 또 막두께가 20 $\mu\text{m}$ 를 넘으면 디스플레이의 표시가 불필요하게 물들 우려가 있다.

이어서 보상필름의 법선방향에서 보았을 경우의 면 내의 결보기의 리타레이션치에 관해서 설명한다. 네마틱 하이브리드 배향한 필름에서는, 다이렉터에 평행한 방향의 굴절율(이하 ne라고 칭함)과 수직인 방향의 굴절율(이하 no라고 칭함)이 다르다. ne에서 no를 뺀 값을 결보기상의 복굴절율로 했을 경우, 결보기상의 리타레이션치는 결보기상의 복굴절율과 절대막두께와의 곱으로 주어진다. 이 결보기상의 리타레이션치는, 엘립소메트리 등의 편광 광학측정에 의해 용이하게 구할 수가 있다. 그 보상필름의 결보기상의 리타레이션치는, 550nm의 단색광에 대하여, 통상 5~500nm, 바람직하게는 10~300nm, 특히 바람직하게는 15~150nm의 범위이다. 결보기의 리타레이션치가 5nm 미만일 때는, 충분한 시야각 확대효과를 얻지 못할 우려가 있다. 또, 500nm보다 클 경우는, 비스듬하게 보았을 때에 디스플레이에 불필요한 물들기가 생길 우려가 있다.

이어서 보상필름의 상하 계면에 있어서의 다이렉터의 각도에 관해서 설명한다. 그 다이렉터의 각도는, 필름의 상면 또는 하면 계면 근방의 한쪽에 있어서는, 절대치로서 통상 60도 이상 90도 이하, 바람직하게는 80도 이상 90도 이하의 각도를 이루고, 당해 면의 반대 면에 있어서는, 절대치로서 통상 0도 이상 50도 이하, 바람직하게는 0도 이상 30도 이하이다.

이어서 보상필름의 평균틸트각에 관해서 설명한다.

본 발명에 있어서는, 막두께 방향에 있어서의 액정성 고분자의 다이렉터와 기판 평면과의 이루는 각도의 평균치를 평균틸트각이라고 정의한다. 평균틸트각은, 크리스탈 로테이션법을 응용하여 구할 수가 있다. 본 발명에 쓰이는 보상필름의 평균틸트각은, 통상 10~60도, 바람직하게는 20~50도의 범위이다. 평균틸트각이 상기의 범위에서 벗어난 경우에는, 충분한 시야각 확대효과를 얻지 못할 우려가 있다.

본 발명에 쓰이는 보상필름은, 상술의 액정성 고분자가 실질적으로 형성되고, 그 액정성 고분자의 네마틱 하이브리드 배향을 갖고, 또한 상기의 파라미터를 갖는 것이면 특히 한정되지 않는다.

본 발명의 액정표시장치에 쓰이는 보상필름에 관해서 더욱 상세히 설명한다. 그 보상필름을 형성하는 액정성 고분자란, 구체적으로는 호메오토포픽 배향성 액정성 고분자, 보다 구체적으로는 호메오토포픽 배향성 액정성 고분자 화합물 또는 적어도 1종의 호메오토포픽 배향성의 액정성 고분자화합물을 함유하는 액정성 고분자 조성물이다.

여기서 호메오토포픽 배향이란, 액정의 다이렉터가 기판 평면에 대하여 거의 수직으로 배향한 상태를 말한다. 이 호메오토포픽 배향성 액정성 고분자가, 본 발명에 쓰는 보상필름이 형성하고 있는 네마틱 하이브리드 배향을 실현하기 위한 필수성분이다.

액정성 고분자가 호메오토포픽 배향성인지 아닌지의 판정은, 기판상에 액정성 고분자층을 형성하고, 그 배향상태를 판정하는 것으로 행한다. 이 판정에 쓸 수 있는 기판으로서의 특히 한정 없지만, 예컨대 유리기판, 보다 구체적으로는, 소다유리, 칼륨유리, 붕규산유리, 크라운유리, 플린트유리 라고 하는 광학유리 등이나, 액정성 고분자의 액정온도에 있어서 내열성이 있는 플라스틱필름 또는 시트, 보다 구체적으로는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리테트라메이드, 폴리아미드, 폴리에테르케톤, 폴리에테르에테르케톤, 폴리케톤설파이드, 폴리에테르술폰 등을 기판으로서 쓸 수가 있다. 또한, 상기에 예시한 기판은, 산, 알코올류, 세제 등으로 표면을 청정하게 한 후에 쓰지만, 실리콘처리 등의 표면처리는 행하지 않고서 쓴다.

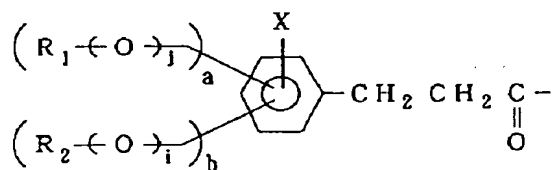
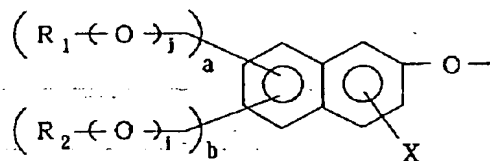
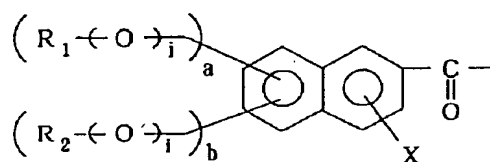
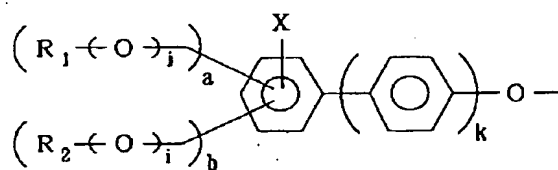
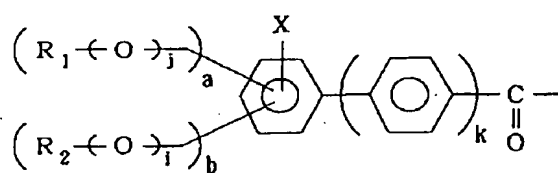
본 발명에 쓰는 호메오토포픽 배향성 액정성 고분자란, 상기에 예시한 기판상에 액정성 고분자의 막을 형성하고, 그 액정성 고분자가 액정상태를 나타내는 온도에 있어서, 그 기판 내 어느 것인가 1종의 기판상에서 호메오토포픽 배향을 형성하는 것을 호메오토포픽 배향성 액정성 고분자라고 정의한다. 단, 액정성 고분자의 종류나 조성 등에 의해서는, 액정-등방상(等方相) 전이점 부근의 온도에서 특이적으로 호메오토포픽 배향하는 것이 있다. 따라서, 통상, 액정-등방상 전이점보다 15℃ 이하, 바람직하게는 20℃ 이하의 온도에서 행하는 것이 바람직하다.

그 호메오토포픽 배향성 액정성 고분자로서는, 예컨대, ① 액정성 고분자의 주쇄를 구성하는 구조 단위 중에 부피 높은 치환기를 갖는 방향족기, 장쇄알킬기를 갖는 방향족기, 불소원자를 갖는 방향족기 등을 갖는 액정성 고분자, ② 액정성 고분자쇄의 말단 또는 양말단에, 탄소수 3~20의 장쇄알킬기 또는 탄소수 2~20의 장쇄플루오로알킬기 등을 갖고, 모노알코올이나 모노카르보산 등의 관능성 부위를 하나 갖는 화합물로부터 유도되는 1관능성의 구조 단위를 갖는 액정성 고분자, 등을 들 수 있다.

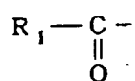
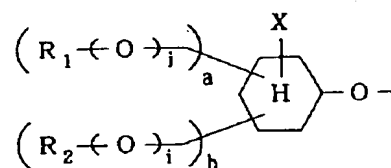
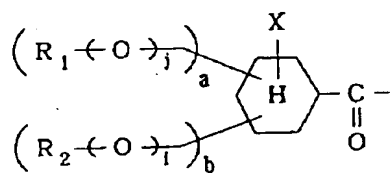
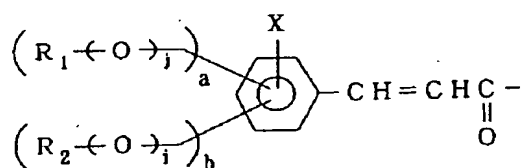
상기 ②의 액정성 고분자에 쓰이는 1관능성의 구조 단위란, 액정성 고분자인 축합중합체를 형성할 때에 쓰는 2관능성 단량체가 갖는 관능기에 상당하는 관능기를 1개 갖는 단량체를 그 중합체의 제조 시(중합반응 중 또는 중합반응 후)에 공존시켜 그 중합체 분자 중에 짜넣어진 구조의 것을 말하고, 통상 그 중합체 분자의 편말단 또는 양말단에 짜넣어진다. 따라서 그 중합체 분자 중에 존재하는 그 1관능성의 구조 단위의 수는 통상 1분자 당 1~2개이다.

그 1관능성의 구조 단위를 일반식으로 나타내면 다음과 같이 된다.

(화학식 1)



(화학식 2)

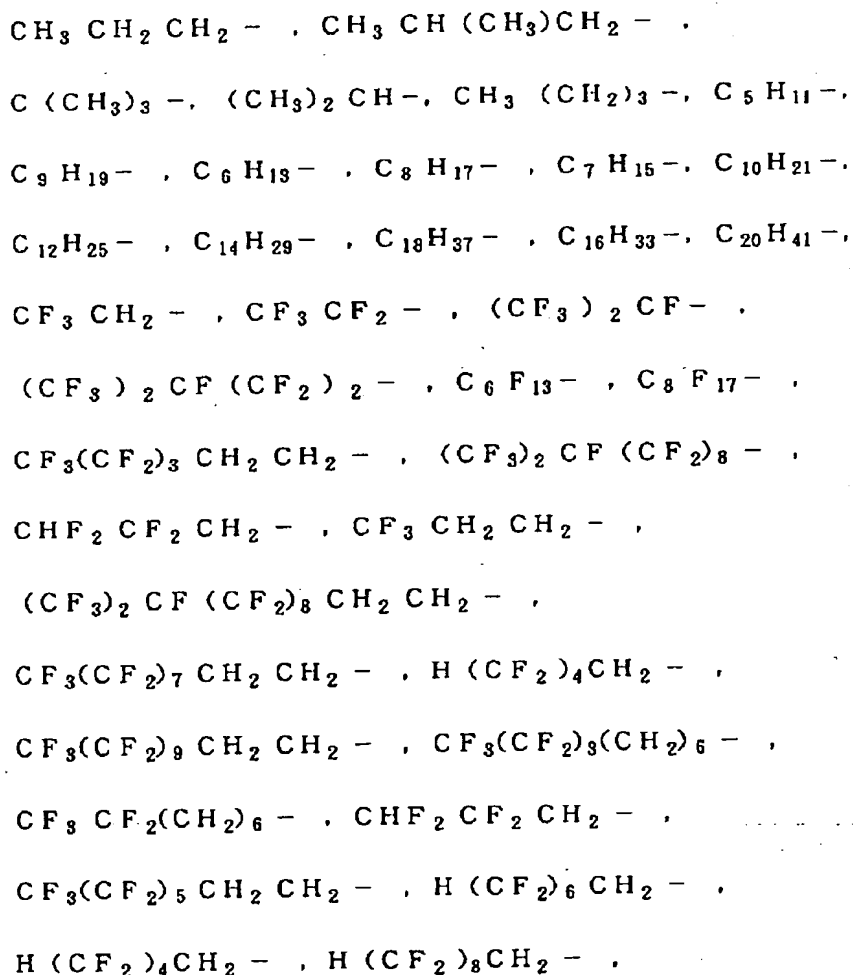


상기 일반식에 있어서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 동일 또는 다르더라도 좋다. R

및 R<sub>2</sub>는, 탄소수 3~20의 장쇄알킬기 또는 탄소수 2~20의 장쇄플루오로알킬기를 나타낸다. 구체적으로는,

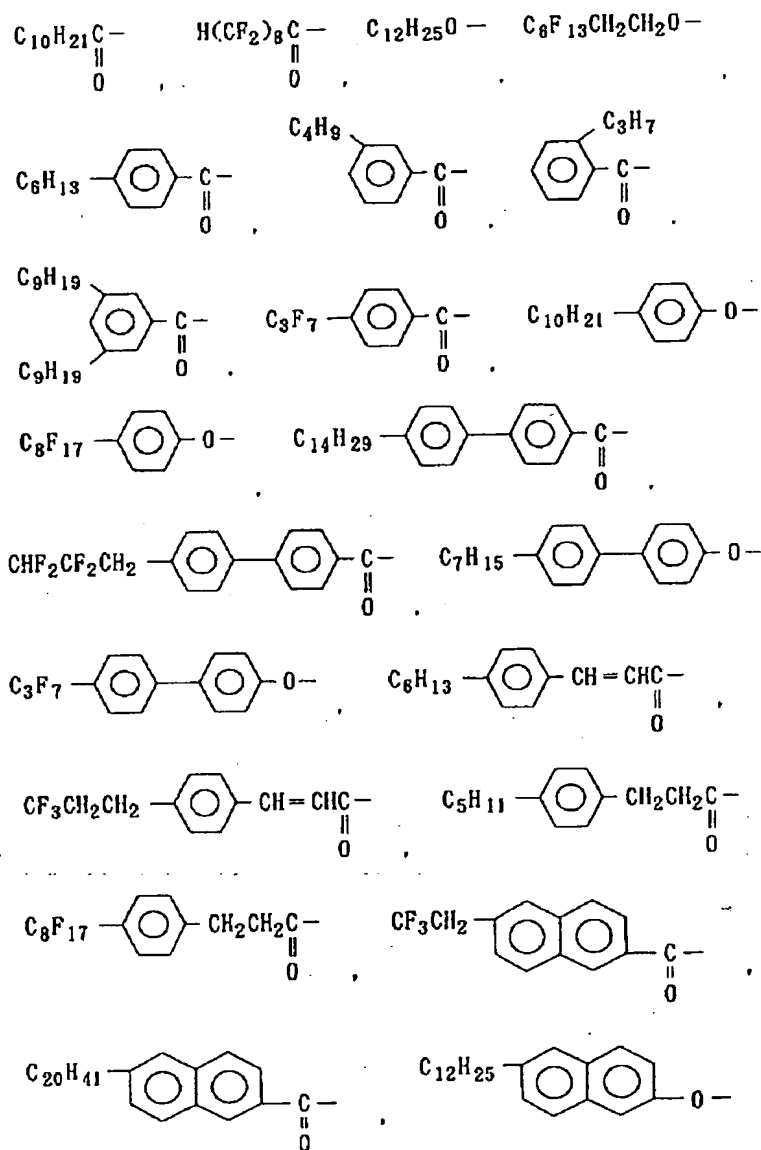
(화학식 3)



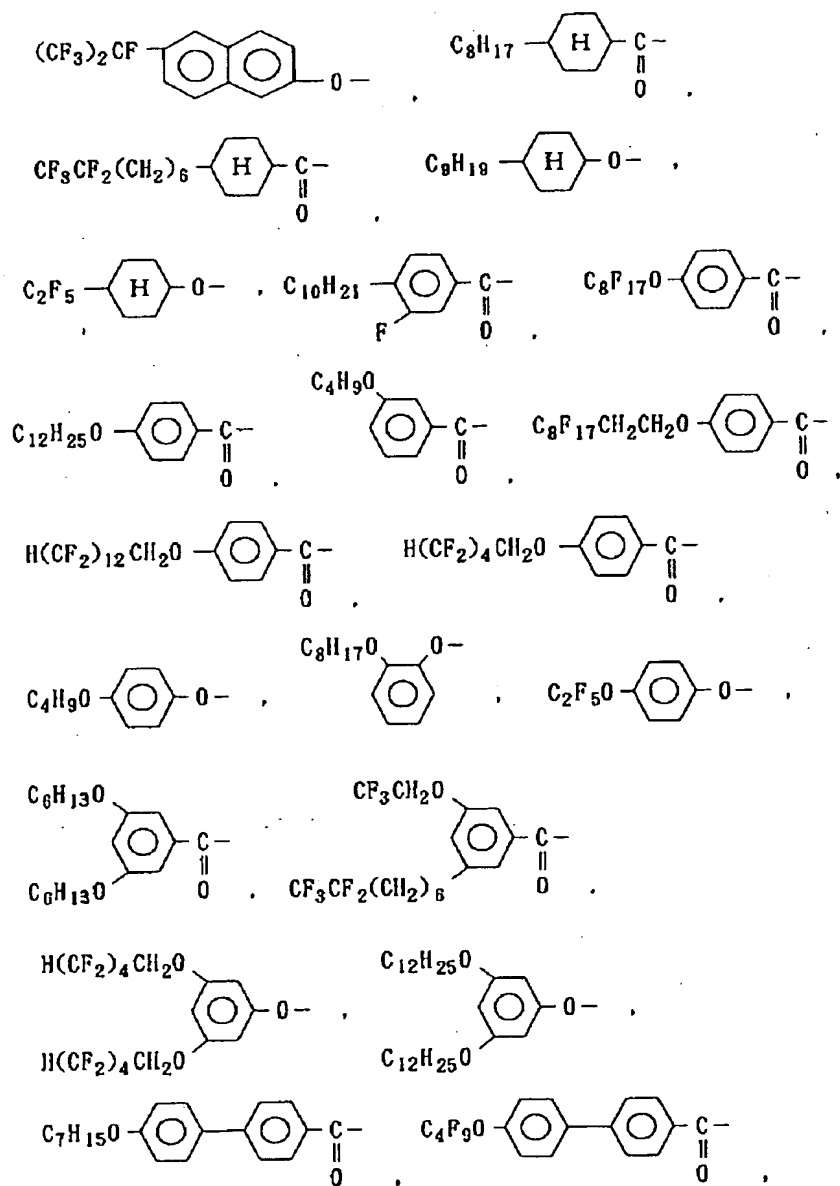


등을 바람직한 것으로서 예시할 수가 있다. 또한 X는, 수소, 불소, 염소 등의 할로겐 등이다. 또 i는, 0 또는 1이다. 또 j는, 0 또는 1이다. 또 k는, 0 또는 1이다. 더욱이 a는 0 또는 1, b는 0 또는 1이다. 단, a+b≠0이다.

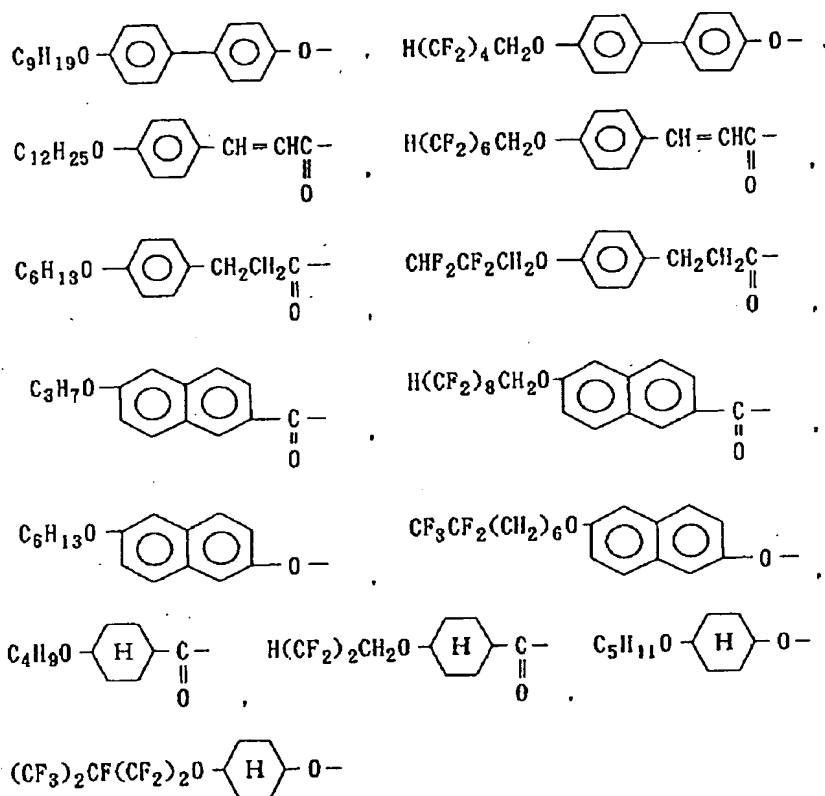
상기의 모노알코올, 모노카르본산 및 이들의 기능성 유도체로부터 형성되는 1관능성의 구조 단위로서, (화학식 4)



(화학식 5)



(화학식 6)

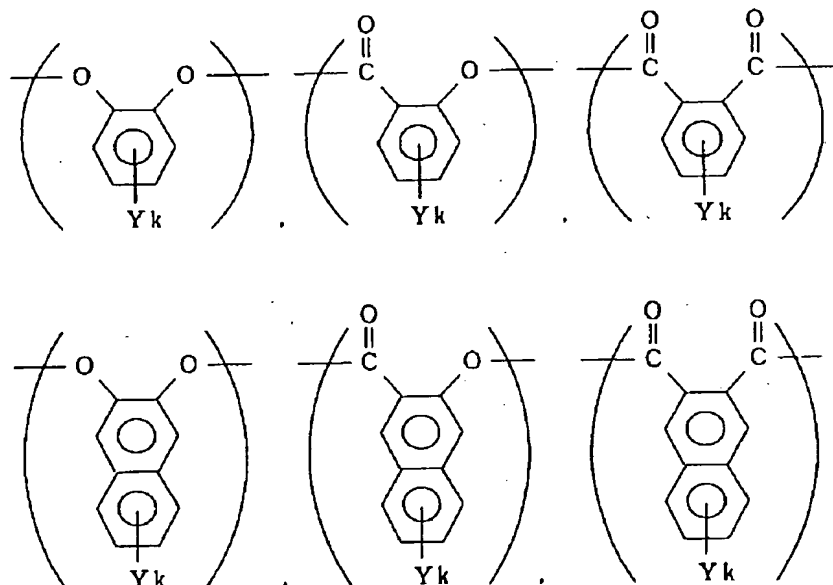


등을 바람직한 단위로서 예시할 수가 있다.

상기에 예시한 1관능성의 구조단위에서 선택되는 1종 혹은 2종에 의해서 고분자쇄의 편말단 또는 양말단을 구성한다. 또한 양말단에 그 구조단위를 갖는 때에는, 양말단의 단위가 동일할 필요는 없다.

구체적인 액정성 고분자로서는, ① 및/또는 ②의 조건을 채우는 예컨대 폴리에스테르, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리에스테르이미드 등의 주쇄형 액정성 고분자를 들 수 있다. 이들의 중에서도 특히 합성의 용이함, 필름화의 용이함 및 얻어진 필름의 물성의 안정성 등에서 액정성 폴리에스테르가 바람직하다. 일반적으로 액정성 폴리에스테르의 주쇄는, 디카르본산단위, 디올단위 및 옥시카르본산단위 등의 2관능성 구조단위나 그 단위 이외의 다관능성의 구조단위에서 형성된다. 본 발명에 쓰이는 보상필름을 형성하는 액정성 폴리에스테르로서는, 주쇄 중에 윗소치환방향족단위를 갖는 것이 보다 바람직하다. 구체적으로는 다음에 나타내는 것과 같은 카테콜단위, 살리실산단위, 프탈산단위, 2,3-나프타렌디올단위, 2,3-나프타렌디카르본산단위 및 이들의 벤젠환에 치환기를 갖는 것 등을 들 수가 있다.

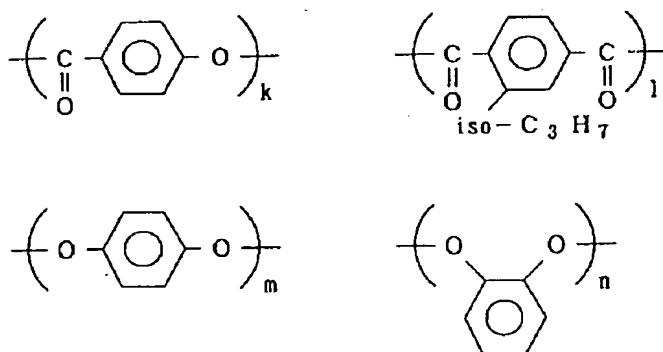
(화학식 7)



(Y는 Cl, Br 등의 할로겐, 메틸기, 에틸기, 메톡시기, 에톡시기 또는 페닐기를 나타낸다. 또한 k는 0~2이다.)

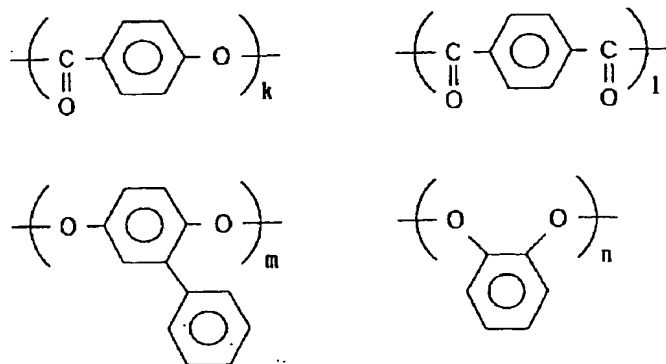
아래에 상기 ① 및 ②의 조건을 충족시키는 호메오토로픽 배향성의 액정성 폴리에스테르의 구체적인 구조예를 나타낸다.

①의 조건을 충족시키는 것으로서는, (화학식 8) 구조식 1



$l = m + n$ ,  $k/l = 20/10 \sim 0/10$ , 바람직하게는  $15/10 \sim 0/10$ ,  $n/m = 100/0 \sim 20/80$ , 바람직하게는  $98/2 \sim 30/70$ ,  $k, l, m, n$ 은 각각 몰조성비를 나타낸다.

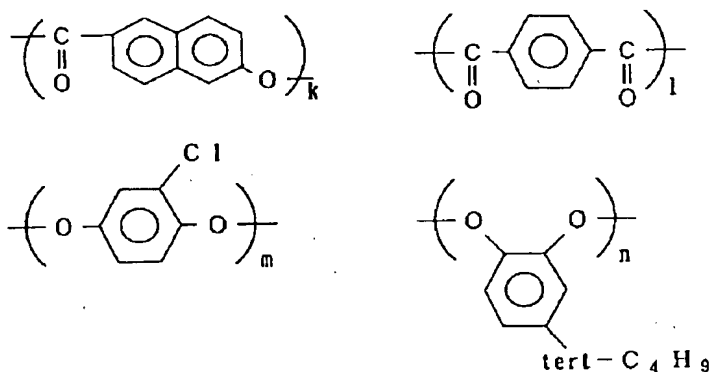
(화학식 9) 구조식 2



$l = m + n$ ,  $k/l = 20/10 \sim 0/10$ , 바람직하게는  $15/10 \sim 0/10$ ,  $m/n = 100/0 \sim 1/99$ , 바람직하게는  $90/10 \sim 2/98$ ,  $k, l, m, n$ 은 각각 몰조성비를 나타낸다.

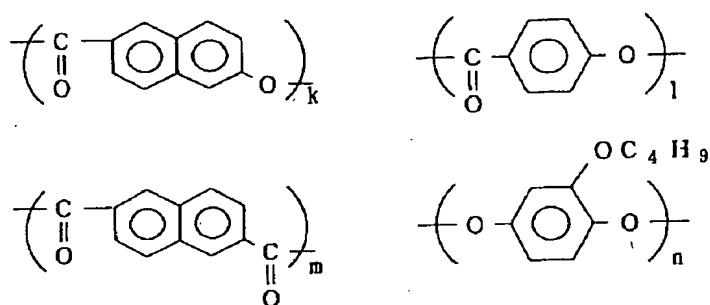
m, n은 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 10) 구조식 3



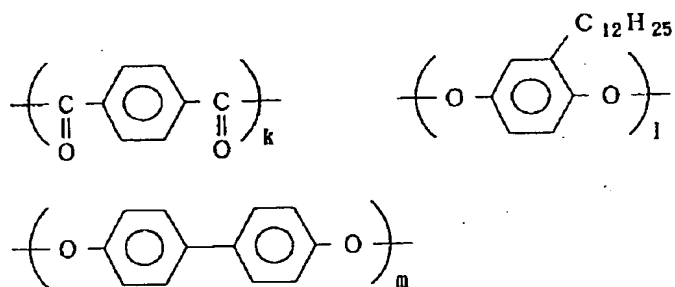
l = m+n, k/1 = 20/10~0/10, 바람직하게는 15/10~0/10 n/m = 100/0~1/99, 바람직하게는 90/10~2/98k, 1, m, n은 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 11) 구조식 4



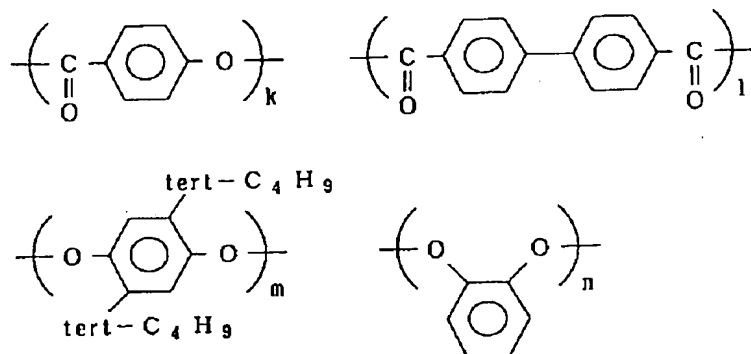
m = n, (k+1)/m = 20/10~2/10, 바람직하게는 15/10~5/10 k/1 = 100/0~0/100, 바람직하게는 95/5~5/95 k, 1, m, n은 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 12) 구조식 5



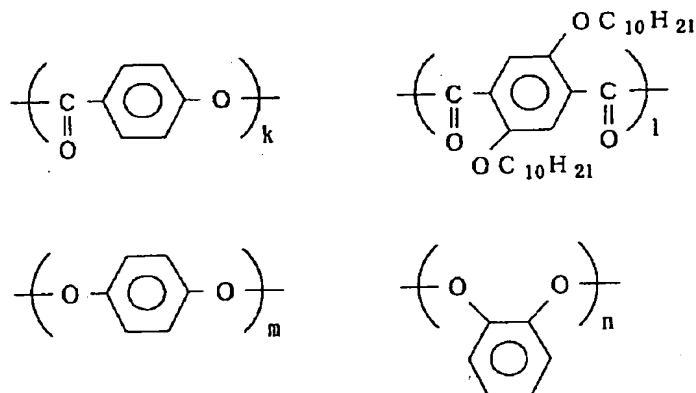
k = m+n, 1/m = 100/0~1/99, 바람직하게는 90/10~2/98k, 1, m은 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 13) 구조식 6



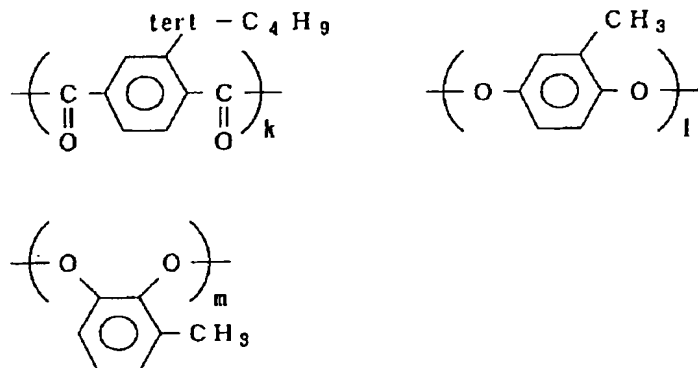
1 = m+n, k/l = 20/10 ~ 0/10, 바람직하게는 15/10 ~ 0/10 m/n = 100/0 ~ 1/99, 바람직하게는 90/10 ~ 2/98 k, 1, m, n은 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 14) 구조식 7



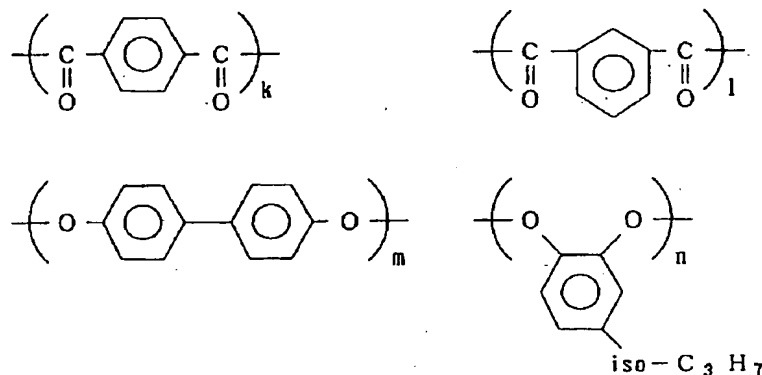
1 = m+n, k/l = 20/10 ~ 0/10, 바람직하게는 15/10 ~ 0/10 m/n = 100/0 ~ 0/100, 바람직하게는 95/5 ~ 5/95 k, 1, m, n은 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 15) 구조식 8



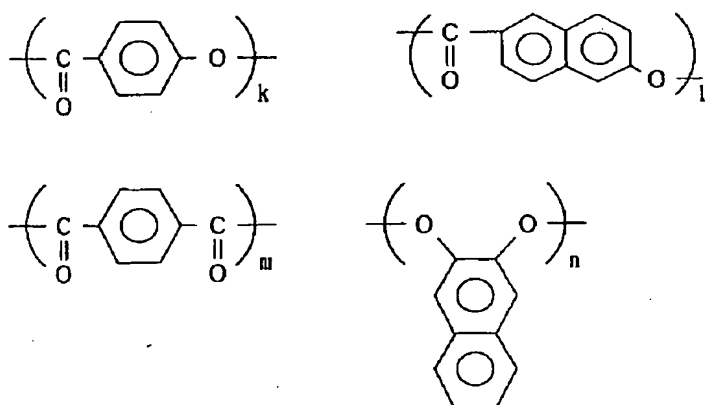
k = l+m, l/m = 100/0 ~ 0/100, 바람직하게는 95/5 ~ 5/95 k, 1, m, n은 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 16) 구조식 9



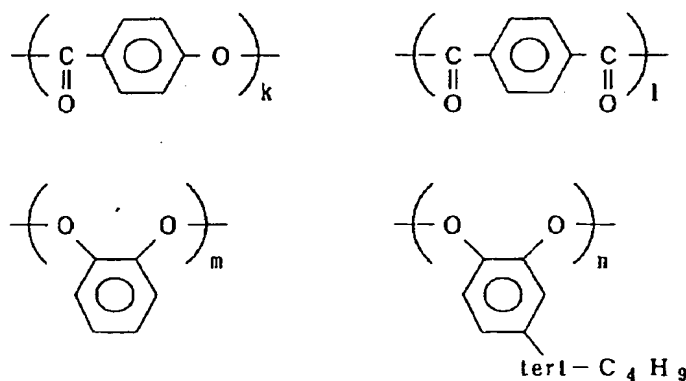
$k+l = m+n$ ,  $k/l = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $n/m = 100/0 \sim 1/99$ , 바람직하게는  $90/10 \sim 2/98$   $k$ ,  $l$ ,  $m$ ,  $n$ 은 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 17)구조식 10



$m = n$ ,  $(k+l)/m = 20/10 \sim 2/10$ , 바람직하게는  $5/10 \sim 5/10$   $k$ ,  $l$ ,  $m$ ,  $n$ 은 각각 몰조성비를 나타낸다.

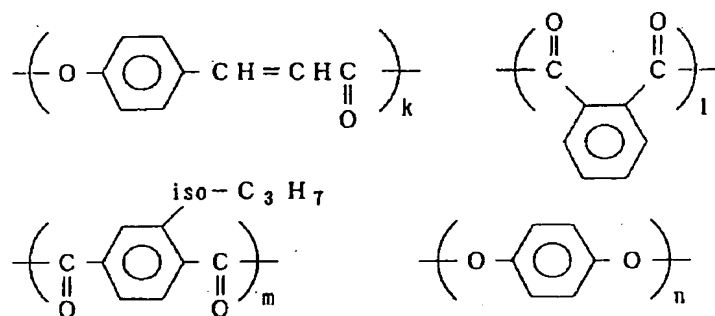
(화학식 18)구조식 11



$l = m+n$ ,  $k/l = 20/10 \sim 0/10$ , 바람직하게는  $15/10 \sim 0/10$   $n/m = 100/0 \sim 1/99$ , 바람직하게는  $90/10 \sim 2/98$   $k$ ,  $l$ ,  $m$ ,  $n$ 은 각각 몰조성비를 나타낸다.

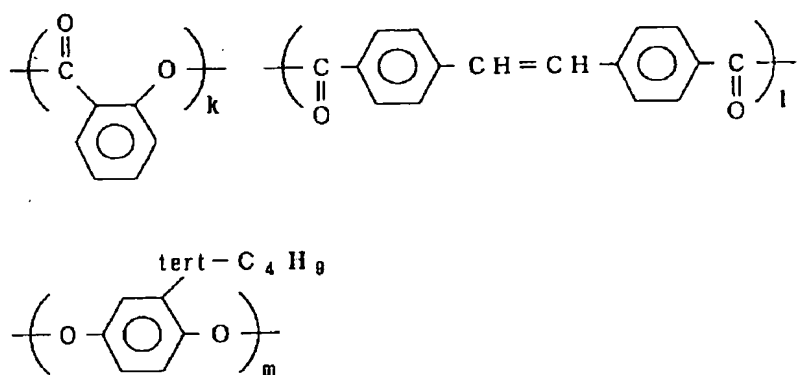
(화학식 19)구조식 12





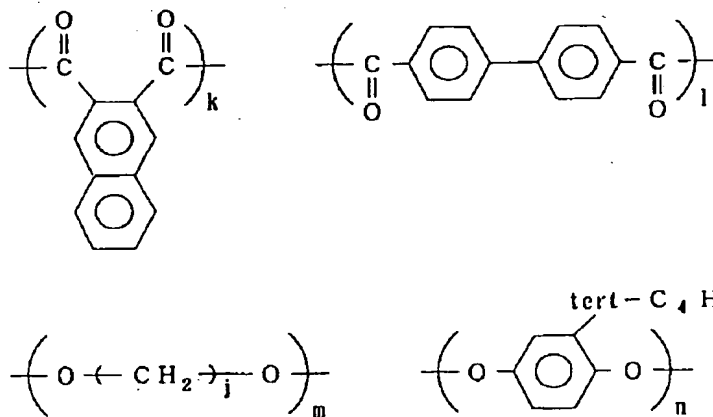
$n = m+1$ ,  $k/n = 20/10 \sim 0/10$ , 바람직하게는  $15/10 \sim 0/10$   $m/l = 100/0 \sim 1/99$ , 바람직하게는  $90/10 \sim 2/98$   $k, l, m, n$ 은 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 20)구조식 13



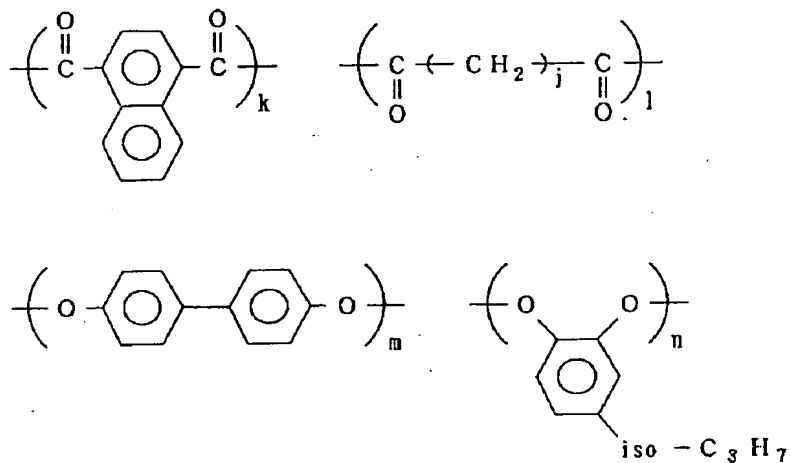
$l = m$ ,  $k/l = 20/10 \sim 0/10$ , 바람직하게는  $15/10 \sim 0/10$   $k, l, m$ 은 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 21)구조식 14



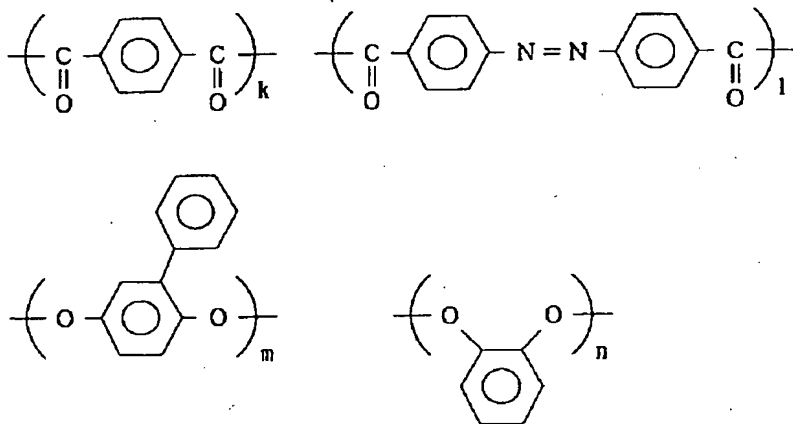
$k+l = m+n$ ,  $k/l = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $m/n = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $k, l, m, n$ 은 각각 몰조성비를 나타낸다.  $j$ 는 2~12의 정수를 나타낸다.

(화학식 22)구조식 15



$k+l = m+n$ ,  $k/l = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $m/n = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $k, l, m, n$ 은 각각 몰조성비를 나타낸다.  $j$ 는 2~12의 정수를 나타낸다.

(화학식 23)구조식 16

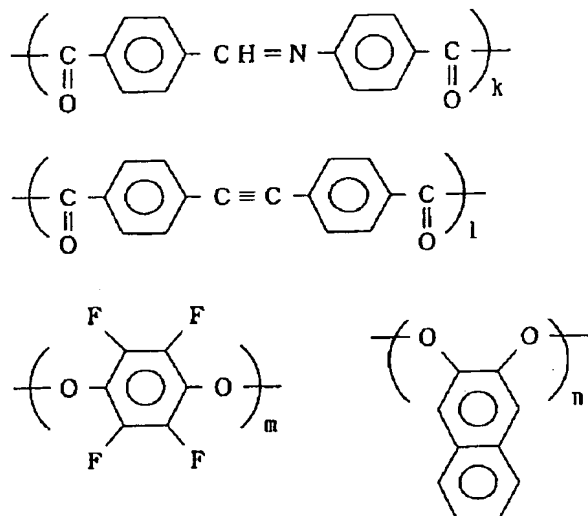


$k+l = m+n$ ,  $k/l = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $m/n = 100/0 \sim 1/99$ , 바람직하게는  $90/10 \sim 2/98$   $k, l, m, n$ 은 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 24)구조식 17

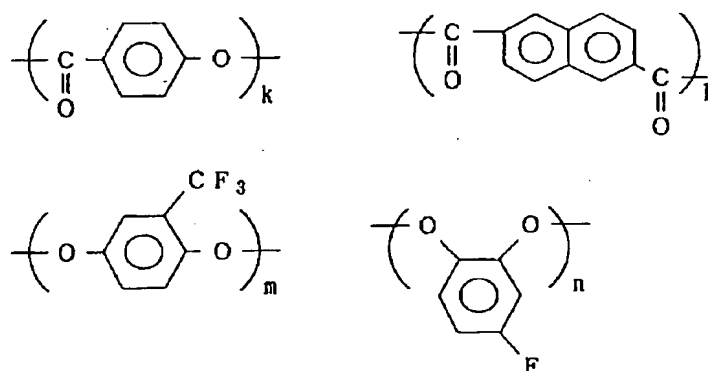
$k+l = m+n$ ,  $k/l = 100/0 \sim 1/99$ , 바람직하게는  $90/10 \sim 2/98$   $m/n = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $k, l, m, n$ 은 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 25)구조식 18



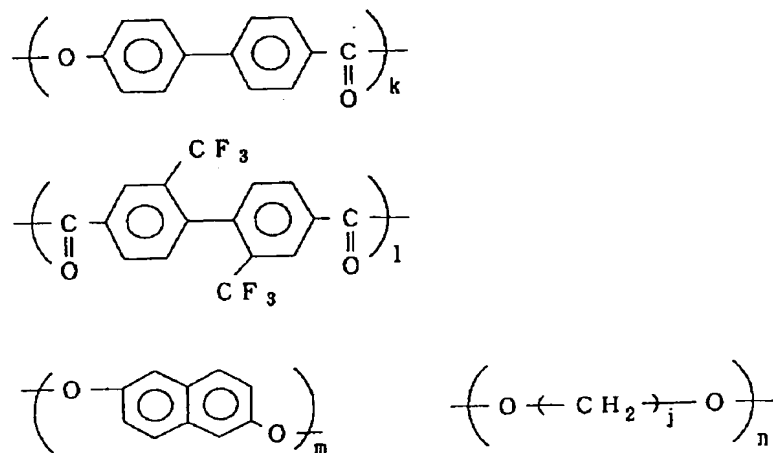
$k+l = m+n$ ,  $k/l = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $m/n = 100/0 \sim 1/99$ , 바람직하게는  $90/10 \sim 2/98$   $k, l, m, n$ 은 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 26)구조식 19



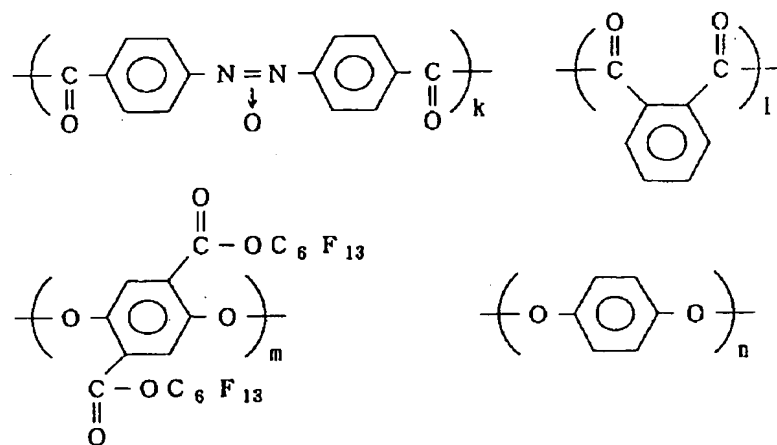
$l = m+n$ ,  $k/l = 20/10 \sim 0/10$ , 바람직하게는  $15/10 \sim 0/10$   $m/n = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $k, l, m, n$ 은 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 27)구조식 20



$l = m+n$ ,  $k/l = 20/10 \sim 0/10$ , 바람직하게는  $15/10 \sim 0/10$   $m/n = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $k, l, m, n$ 은 각각 몰조성비를 나타낸다.  $j$ 는 2~12의 정수를 나타낸다.

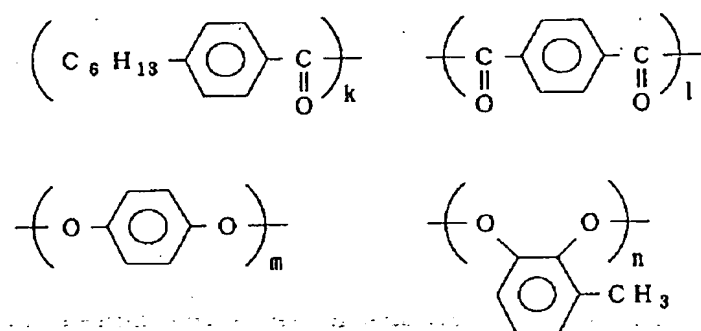
(화학식 28)구조식 21



$k+l = m+n$ ,  $k/l = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $m/n = 100/0 \sim 1/99$ , 바람직하게는  $90/10 \sim 2/98$   $k, l, m, n$ 은 각각 몰조성비를 나타낸다.

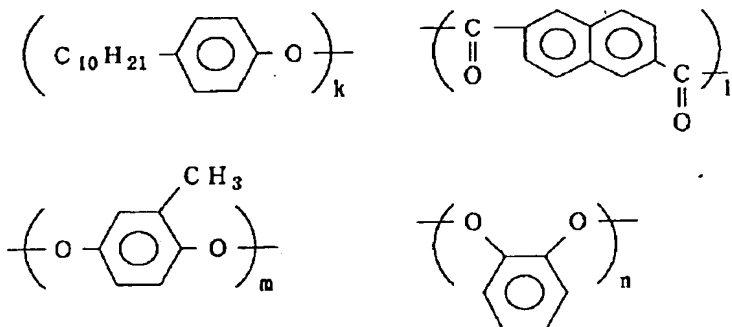
등을 들 수 있다.

또 ②의 조건을 충족시키는 것으로서는, (화학식 29)구조식 22



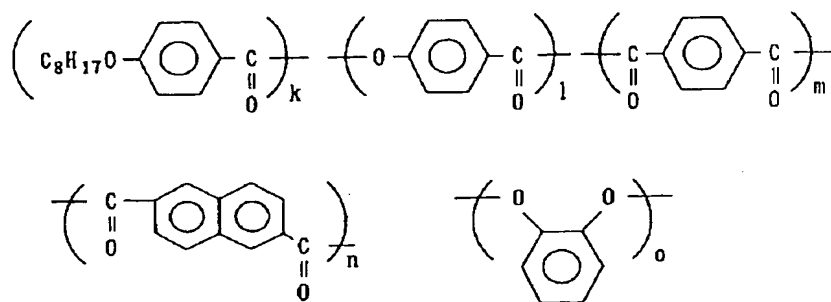
$m+n = k/2+1$   $k/l = 80/60 \sim 2/99$ , 바람직하게는  $40/80 \sim 10/95$   $m/n = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$ .  $k, l, m, n$ 은 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 30)구조식 23



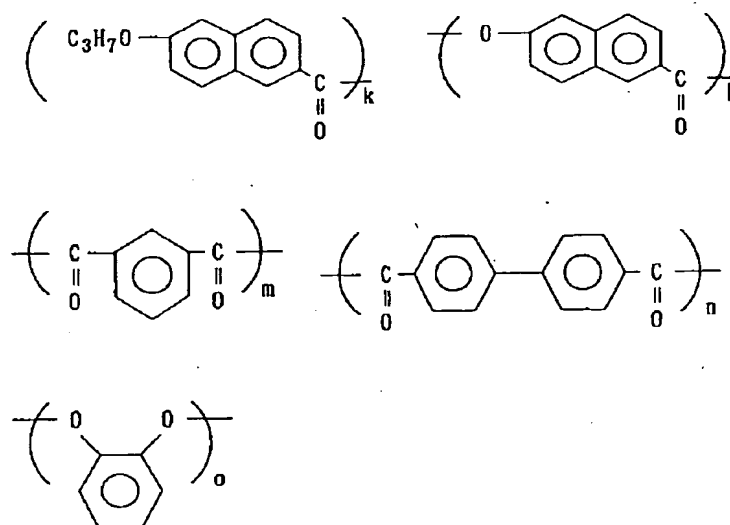
$l = k/2+m+nk/(m+n) = 80/60 \sim 2/99$ , 바람직하게는  $40/80 \sim 10/95$   $m/n = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $k, l, m, n$ 은 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 31) 구조식 24



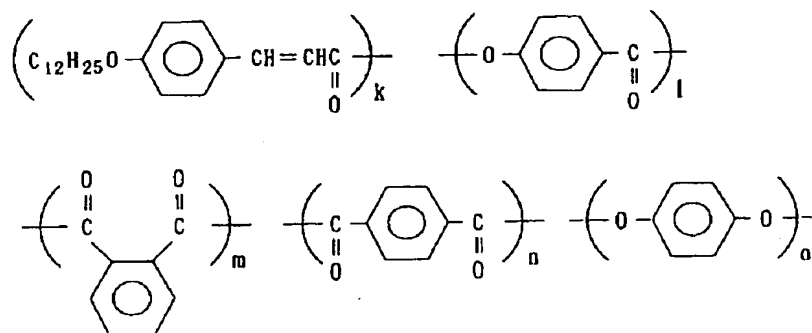
$o = k/2 + m + nk/(m+n) = 80/60 \sim 2/99$ , 바람직하게는  $40/80 \sim 10/95$   $m/n = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $l/o = 20/10 \sim 0/10$ , 바람직하게는  $15/10 \sim 5/10$   $k, l, m, n, o$ 는 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 32)구조식 25



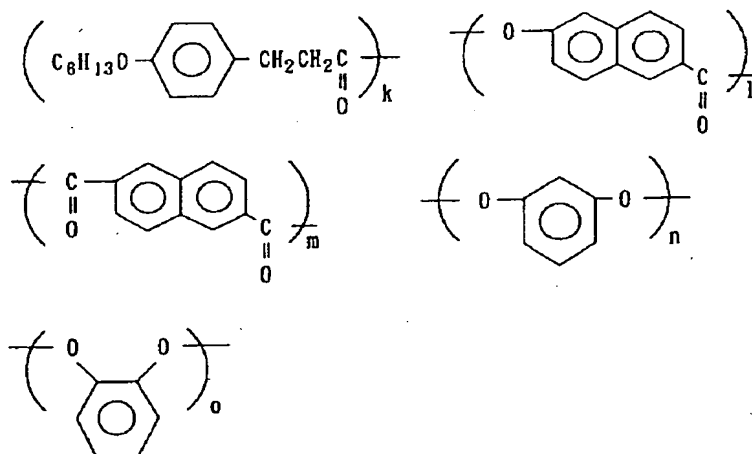
$o = k/2 + m + n k/(m+n) = 80/60 \sim 2/99$ , 바람직하게는  $40/80 \sim 10/95$   $m/n = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $l/o = 20/10 \sim 0/10$ , 바람직하게는  $15/10 \sim 5/10$   $k, l, m, n, o$ 는 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 33)구조식 26



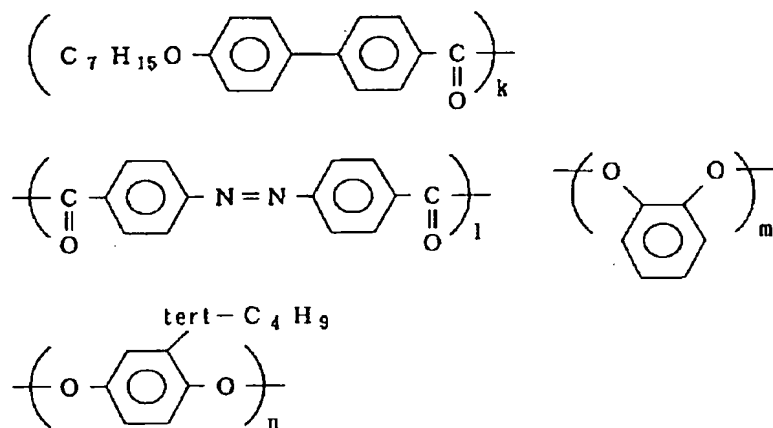
$o = k/2 + m + nk/(m+n) = 80/60 \sim 2/99$ , 바람직하게는  $40/80 \sim 10/95$   $m/n = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $l/o = 20/10 \sim 0/10$ , 바람직하게는  $15/10 \sim 5/10$   $k, l, m, n, o$ 는 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 34)구조식 27



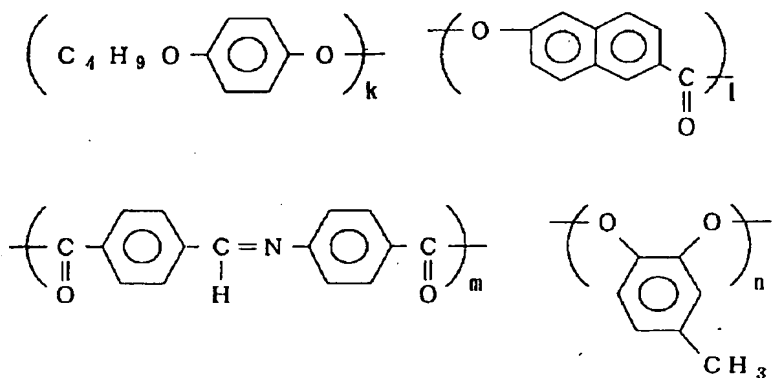
$n+o = k/2+m$ ,  $k/m = 80/60 \sim 2/99$ , 바람직하게는  $40/80 \sim 10/95$   $n/o = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $l/(n+o) = 20/10 \sim 0/10$ , 바람직하게는  $15/10 \sim 5/10$   $k, l, m, n, o$ 는 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 35)구조식 28



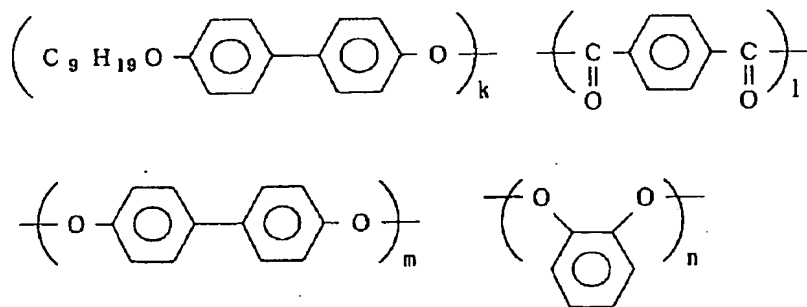
$m+n = k/2+l$   $k/l = 80/60 \sim 2/99$ , 바람직하게는  $40/80 \sim 10/95$   $m/n = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $k, l, m, n$ 는 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 36)구조식 29



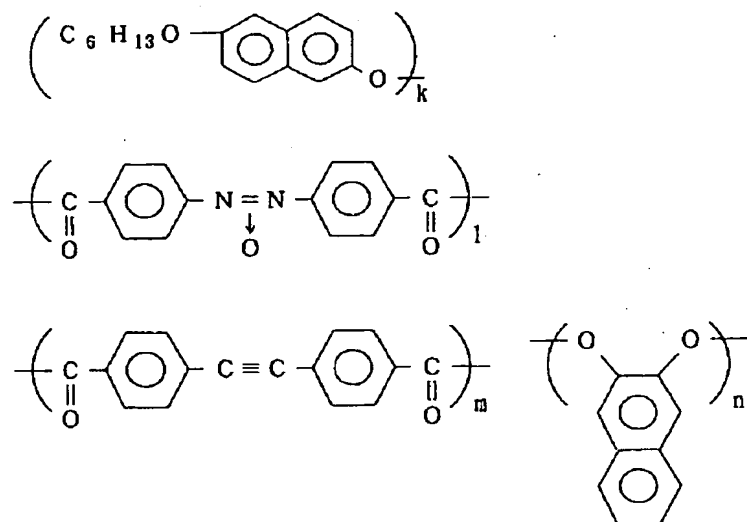
$m = k/2+n$   $k/n = 80/60 \sim 2/99$ , 바람직하게는  $40/80 \sim 10/95$   $l/m = 20/10 \sim 0/10$ , 바람직하게는  $15/10 \sim 5/10$   $k, l, m, n$ 는 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 37)구조식 30



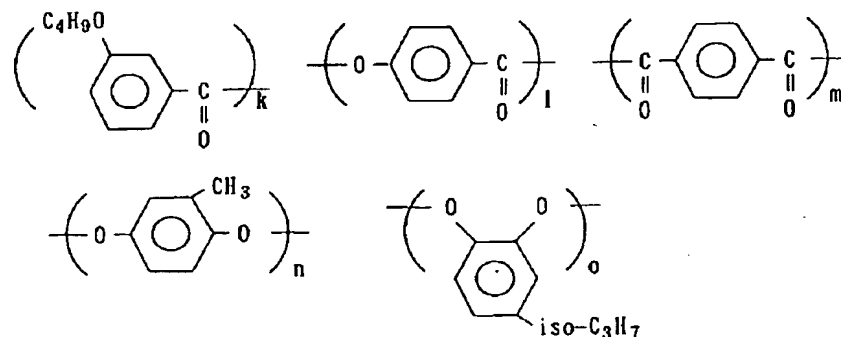
$l = k/2 + m + nk/(m+n) = 80/60 \sim 2/99$ , 바람직하게는  $40/80 \sim 10/95$   $m/n = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $k, l, m, n$ 은 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 38)구조식 31



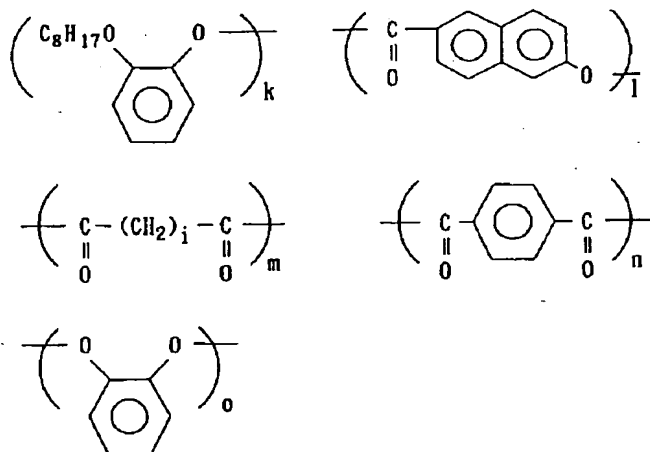
$l+m = k/2 + nk/n = 80/60 \sim 2/99$ , 바람직하게는  $40/80 \sim 10/95$   $m/n = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $k, l, m, n$ 은 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 39)구조식 32



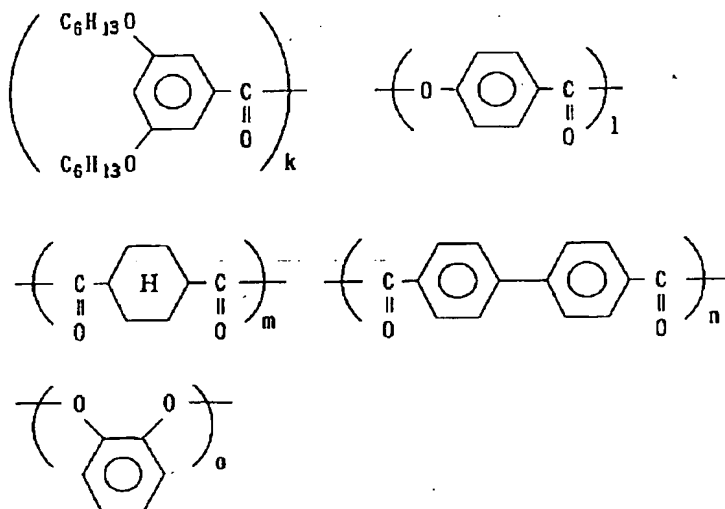
$n+o = k/2 + mk/m = 80/60 \sim 2/99$ , 바람직하게는  $40/80 \sim 10/95$   $n/o = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $l/(n+o) = 20/10 \sim 0/10$ , 바람직하게는  $15/10 \sim 5/10$   $k, l, m, n, o$ 는 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 40)구조식 33



$m+n = k/2+ok/o = 80/60 \sim 2/99$ , 바람직하게는  $40/80 \sim 10/95$   $m/n = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $l/(m+n) = 20/10 \sim 0/10$ , 바람직하게는  $15/10 \sim 5/10$   $i$ 는 2~12의 정수를 나타낸다  $k, l, m, n, o$ 는 각각 몰조성비를 나타낸다.

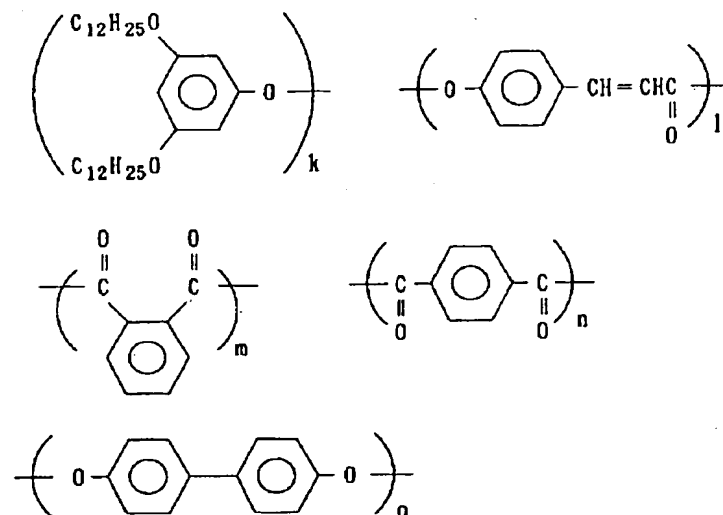
(화학식 41)구조식 34



$o = k/2+m+nk/(m+n) = 80/60 \sim 2/99$ , 바람직하게는  $40/80 \sim 10/95$   $m/n = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $l/o = 20/10 \sim 0/10$ , 바람직하게는  $15/10 \sim 5/10$   $k, l, m, n, o$ 는 각각 몰조성비를 나타낸다.

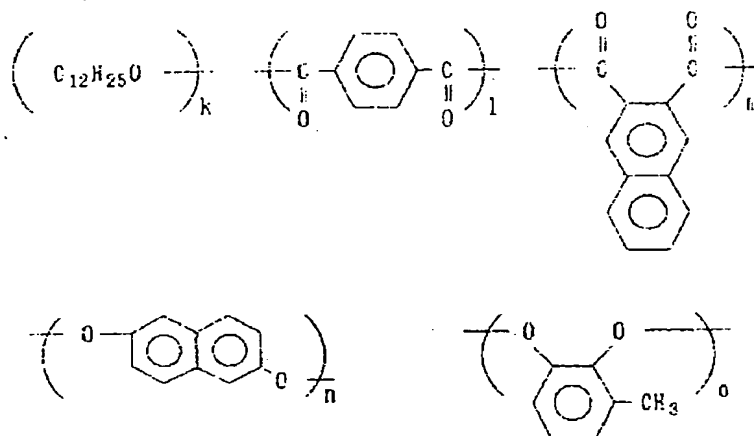
(화학식 42)구조식 35





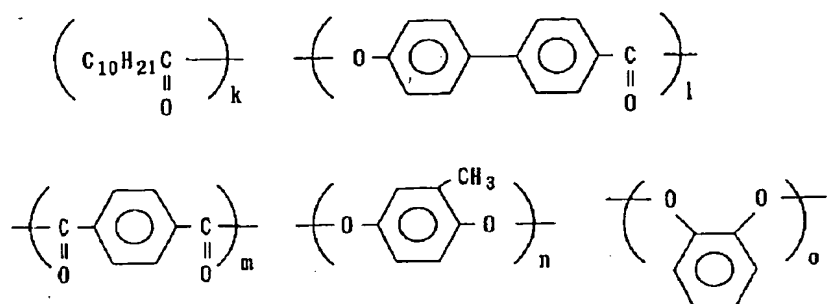
$m+n = k/2 + ok/o = 80/60 \sim 2/99$ , 바람직하게는  $40/80 \sim 10/95$   $m/n = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $l/(m+n) = 20/10 \sim 0/10$ , 바람직하게는  $15/10 \sim 5/10$   $k, l, m, n, o$ 는 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 43) 구조식 36



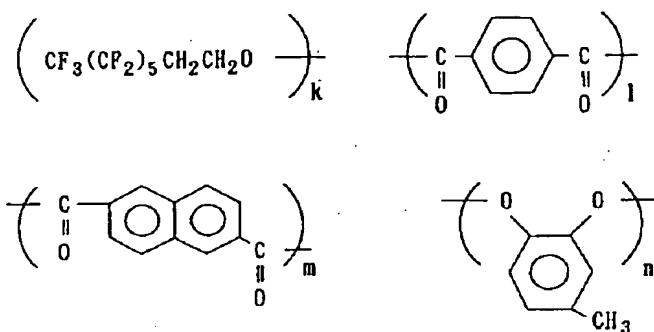
$l+m = k/2 + n + ok/(n+o) = 80/60 \sim 2/99$ , 바람직하게는  $40/80 \sim 10/95$   $l/m = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $n/o = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $k, l, m, n, o$ 는 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 44) 구조식 37



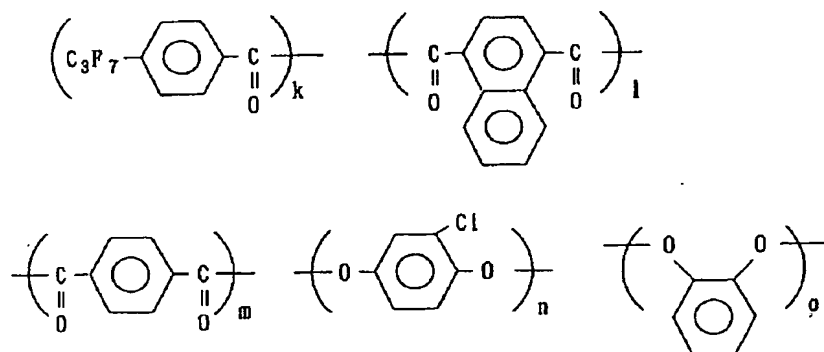
$n+o = k/2 + mk/m = 80/60 \sim 2/99$ , 바람직하게는  $40/80 \sim 10/95$   $n/o = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $l/m = 20/10 \sim 0/10$ , 바람직하게는  $15/10 \sim 5/10$   $k, l, m, n, o$ 는 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 45) 구조식 38



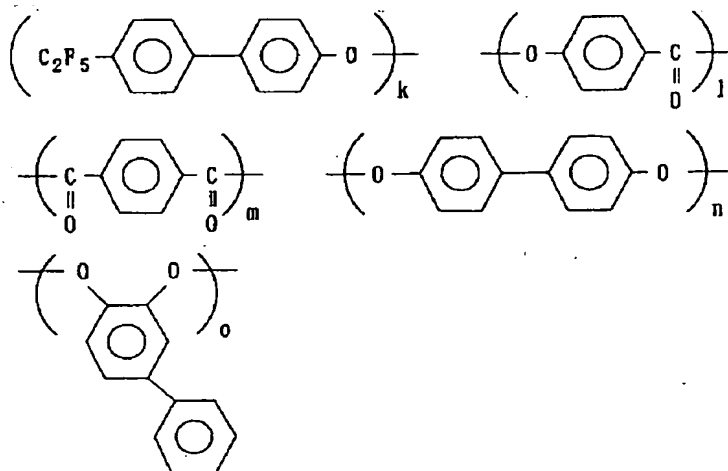
$l+m = k/2 + o/k/o = 80/60 \sim 2/99$ , 바람직하게는  $40/80 \sim 10/95$   $l/m = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   
 $k, l, m, n$ 은 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 46)구조식 39



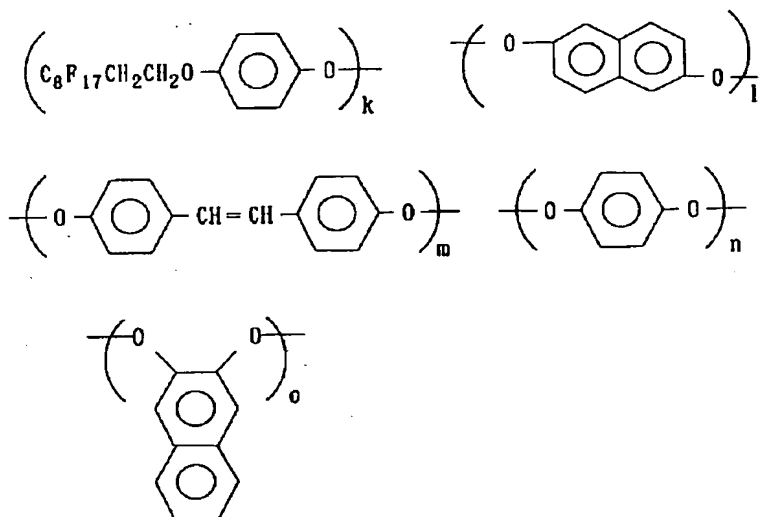
$n+o = k/2 + l+m/k/(l+m) = 80/60 \sim 2/99$ , 바람직하게는  $40/80 \sim 10/95$   $l/m = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $n/o = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $k, l, m, n, o$ 는 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 47)구조식 40



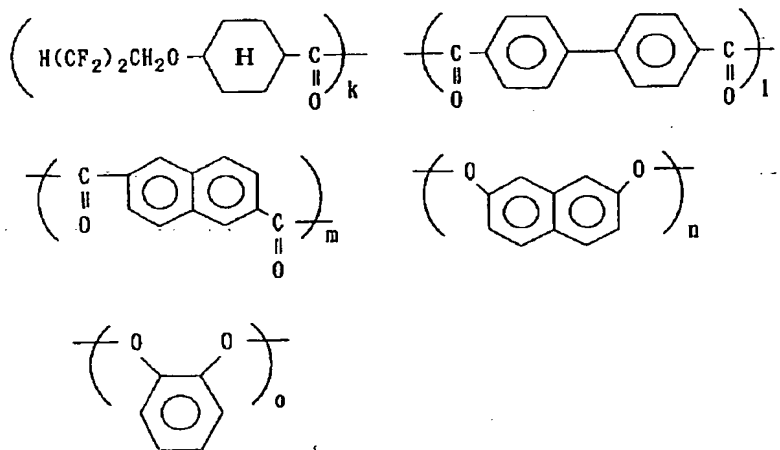
$m = k/2 + n + o/k/(n+o) = 80/60 \sim 2/99$ , 바람직하게는  $40/80 \sim 10/95$   $n/o = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $l/m = 20/10 \sim 0/10$ , 바람직하게는  $15/10 \sim 5/10$   $k, l, m, n, o$ 는 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 48)구조식 41



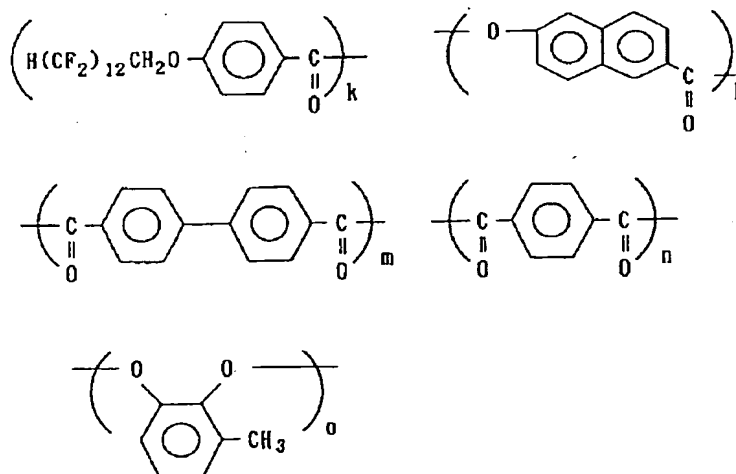
$o = k/2 + m + nk/(m+n) = 80/60 \sim 2/99$ , 바람직하게는  $40/80 \sim 10/95$   $m/n = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $l/m = 20/10 \sim 0/10$ , 바람직하게는  $15/10 \sim 5/10$   $k, l, m, n, o$ 는 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 49) 구조식 42



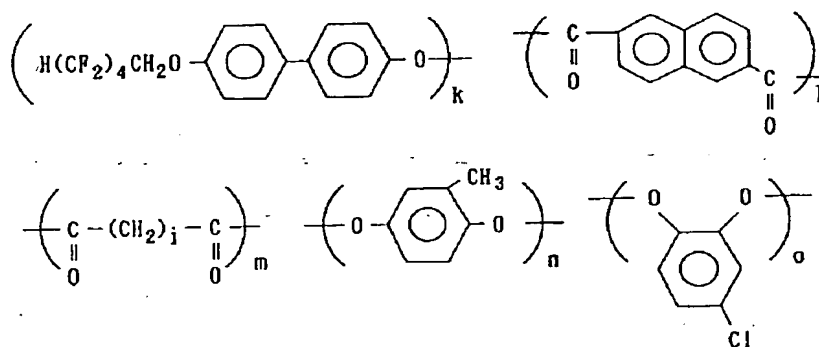
$n+o = k/2 + l + mk/(l+m) = 80/60 \sim 2/99$ , 바람직하게는  $40/80 \sim 10/95$   $l/m = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $n/o = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $k, l, m, n, o$ 는 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 50) 구조식 43



$o = k/2 + m + nk/(m+n) = 80/60 \sim 2/99$ , 바람직하게는  $40/80 \sim 10/95$   $m/n = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $l/o = 20/10 \sim 0/10$ , 바람직하게는  $15/10 \sim 5/10$   $k, l, m, n, o$ 는 각각 몰조성비를 나타낸다.

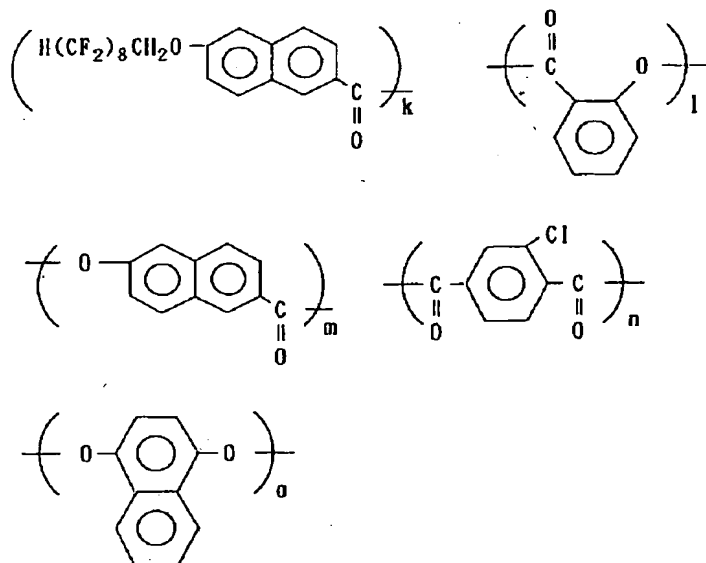
(화학식 51) 구조식 44



$l+m = k/2 + n + ok/(n+o) = 80/60 \sim 2/99$ , 바람직하게는  $40/80 \sim 10/95$   $l/m = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $n/o = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $i$ 는 2~12의 정수를 나타낸다.

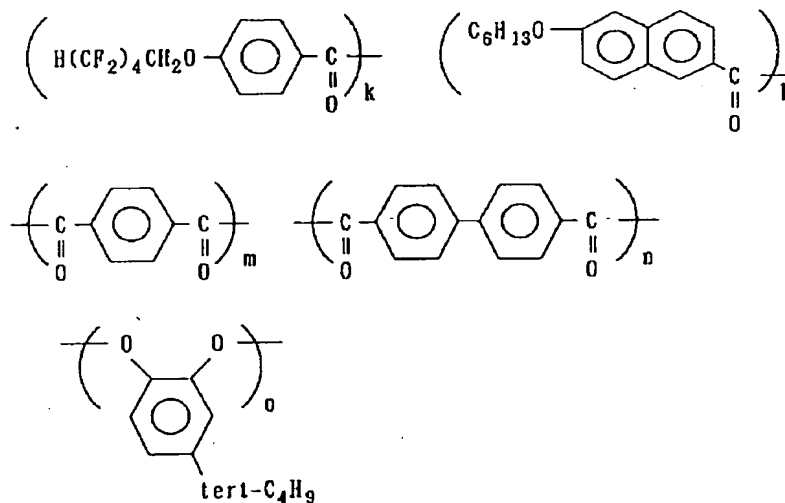
$k, l, m, n, o$ 는 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 52) 구조식 45



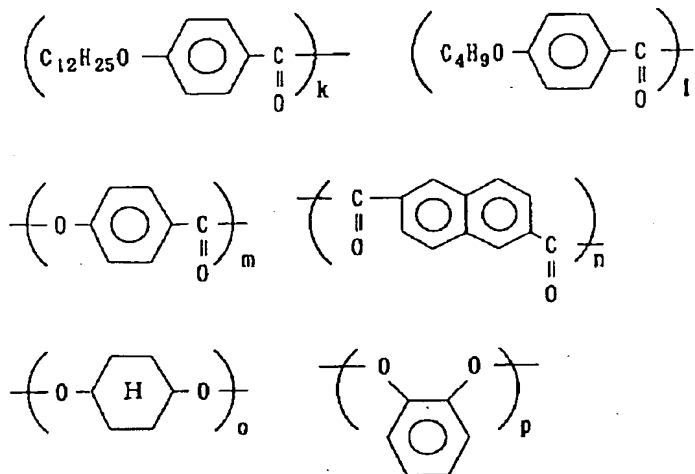
$o = k/2 + nk/n = 80/60 \sim 2/99$ , 바람직하게는  $40/80 \sim 10/95$   $l/m = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   
 $(l+m)/o = 20/10 \sim 1/10$ , 바람직하게는  $15/10 \sim 5/10$   $k, l, m, n, o$ 는 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 53)구조식 46



$o = k/2 + l/2 + m + n(k+l)/(m+n) = 80/60 \sim 2/99$ , 바람직하게는  $40/80 \sim 10/95$   $k/l = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $90/10 \sim 10/90$   $m/n = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $k, l, m, n, o$ 는 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 54)구조식 47

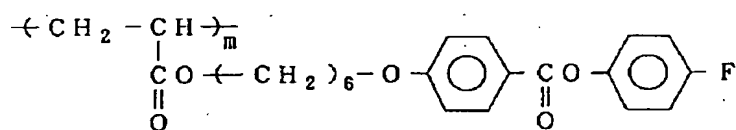
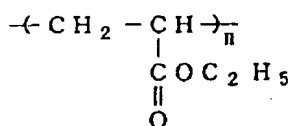


$o+p = k/2 + l/2 + n(k+l)/n = 80/60 \sim 2/99$ , 바람직하게는  $40/80 \sim 10/95$   $k/l = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $90/10 \sim 10/90$   $o/p = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $m/n = 20/10 \sim 0/10$ , 바람직하게는  $15/10 \sim 5/10$   
 $k, l, m, n, o, p$ 는 각각 몰조성비를 나타낸다.

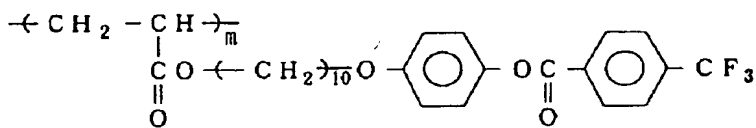
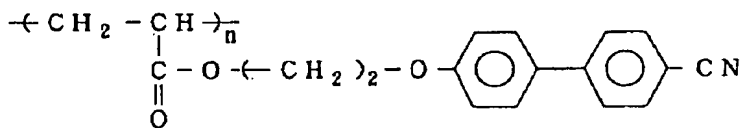
등을 들 수 있다.

또한 호메오트로픽 배향성의 액정성 고분자로서는, 부피가 높은 치환기를 갖는 방향족기, 장쇄알킬기를 갖는 방향족기, 불소원자를 갖는 방향족기 등의 치환기를 갖는 단위를 측쇄로서 갖는 측쇄형 액정성 고분자, 예컨대 폴리 아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리시록산, 폴리말로네이트 등의 측쇄형 액정성 고분자도 들 수 있다. 이하에 구체적인 구조예를 나타낸다.

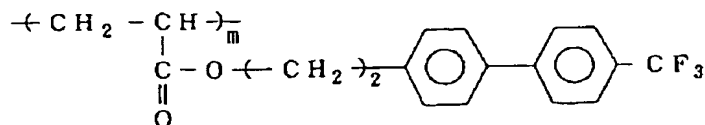
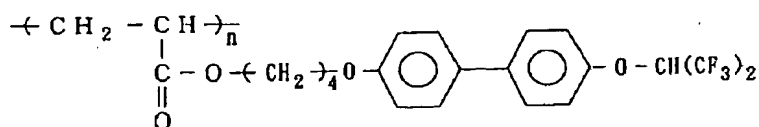
(화학식 55)구조식 48



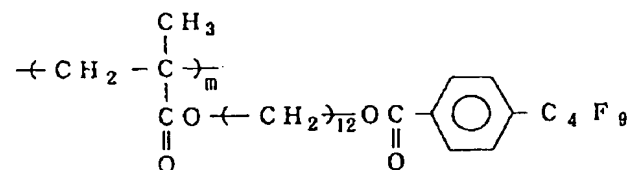
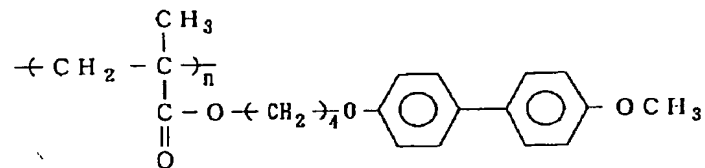
$n/m = 80/20 \sim 20/80$ , 바람직하게는  $75/25 \sim 25/75$ (화학식 56)구조식 49



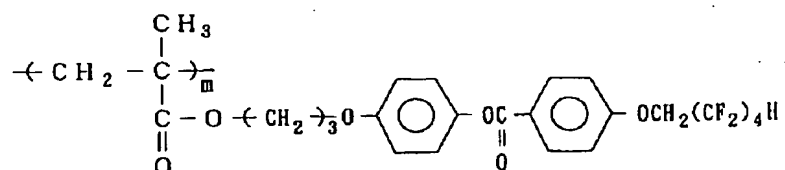
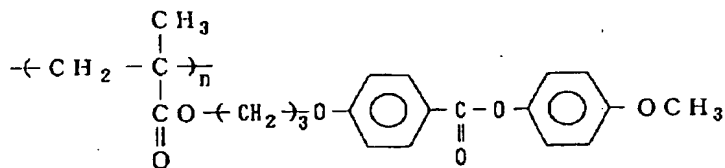
$n/m = 80/20 \sim 20/80$ , 바람직하게는  $75/25 \sim 25/75$ (화학식 57)구조식 50



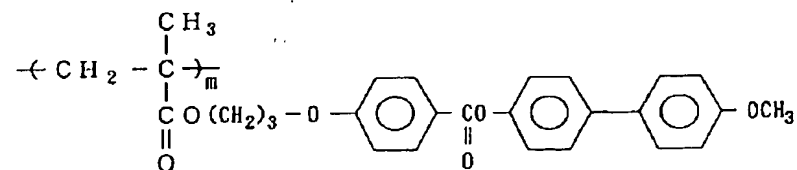
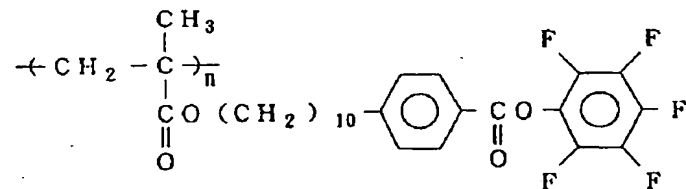
n/m = 80/20 ~ 20/80, 바람직하게는 75/25 ~ 25/75(화학식 58)구조식 51



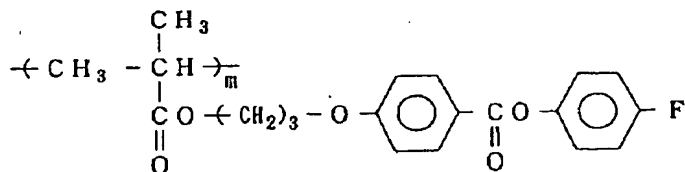
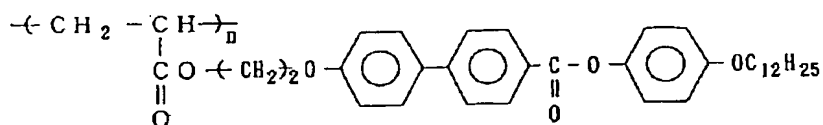
n/m = 80/20 ~ 20/80, 바람직하게는 75/25 ~ 25/75(화학식 59)구조식 52



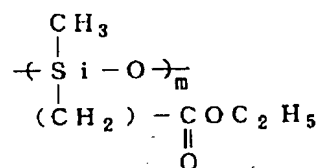
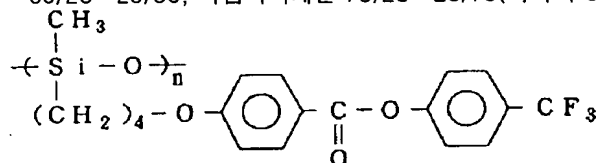
n/m = 80/20 ~ 20/80, 바람직하게는 75/25 ~ 25/75 (화학식 60)구조식 53



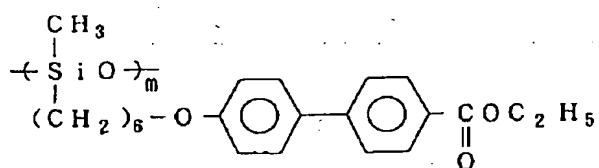
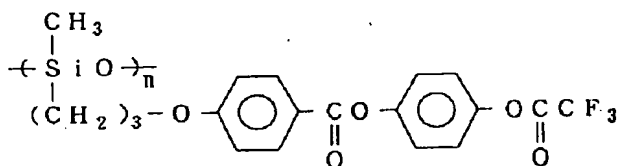
n/m = 80/20 ~ 20/80, 바람직하게는 75/25 ~ 25/75(화학식 61)구조식 54



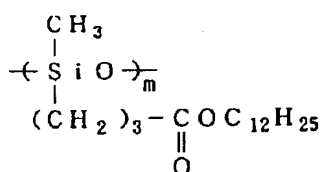
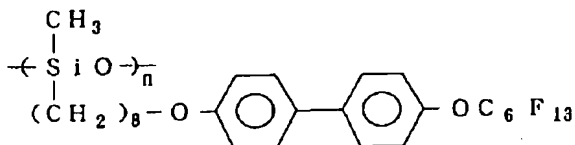
n/m = 80/20 ~ 20/80, 바람직하게는 75/25 ~ 25/75(화합식 62)구조식 55



n/m = 80/20 ~ 20/80, 바람직하게는 75/25 ~ 25/75 (화합식 63)구조식 56

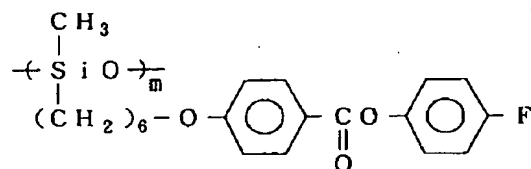
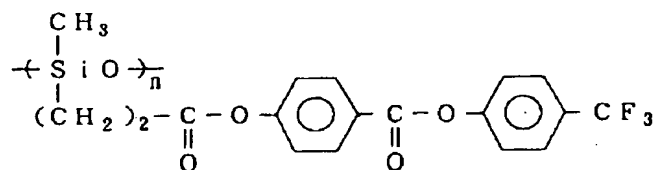


n/m = 80/20 ~ 20/80, 바람직하게는 75/25 ~ 25/75(화합식 64)구조식 57

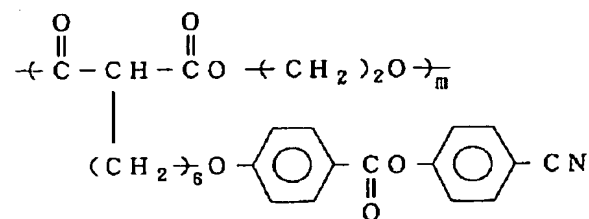
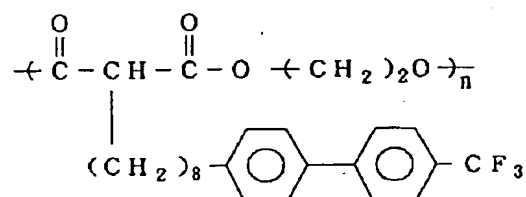




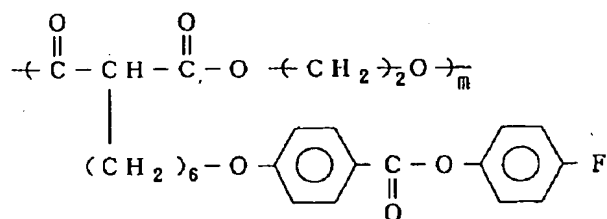
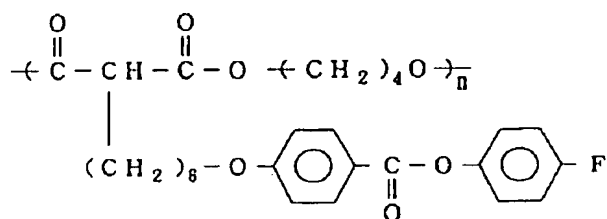
$n/m = 80/20 \sim 20/80$ , 바람직하게는  $75/25 \sim 25/75$ (화학식 65)구조식 58



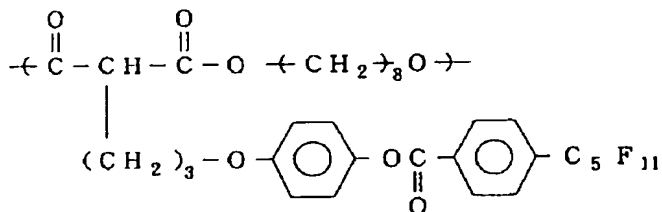
$n/m = 80/20 \sim 20/80$ , 바람직하게는  $75/25 \sim 25/75$ (화학식 66)구조식 59



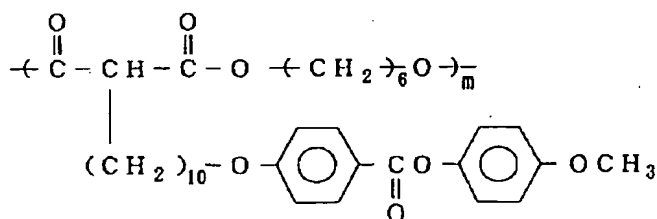
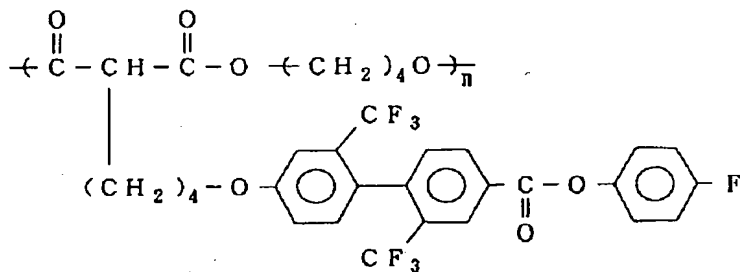
$n/m = 80/20 \sim 20/80$ , 바람직하게는  $75/25 \sim 25/75$ (화학식 67)구조식 60



$n/m = 80/20 \sim 20/80$ , 바람직하게는  $75/25 \sim 25/75$ (화학식 68)구조식 61



$n/m = 80/20 \sim 20/80$ , 바람직하게는  $75/25 \sim 25/75$  (화학식 69) 구조식 62



$n/m = 80/20 \sim 20/80$ , 바람직하게는  $75/25 \sim 25/75$  상기의 호메오트로픽 배향성 액정성 고분자에 있어서, ①의 액정성 고분자의 주쇄를 구성하는 구조단위에 부피 높은 치환기를 갖는 방향족기, 장쇄알킬기를 갖는 방향족기, 불소원자를 갖는 방향족기 등을 갖는 주쇄형 액정성 고분자의 경우, 분자량은, 각종 용매 중, 예컨대 페놀/테트라클로로에탄[60/40(중량비)] 혼합 용매 중, 30℃에서 측정된 대수점도가 통상 0.05~2.0, 바람직하게는 0.07~1.0의 범위이다. 대수점도가 0.05보다 작을 경우, 보상필름의 기계적 강도가 약해질 우려가 있다. 또한, 2.0보다 클 경우, 호메오트로픽 배향성이 잃어지는 우려가 있다. 또한 2.0보다 클 경우에는, 액정상태에 있어서 점성이 지나치게 높아질 우려가 있고, 호메오트로픽 배향하였다고 해도 배향에 요하는 시간이 길어질 가능성이 있다. 더구나 후술로써 설명하는 보상필름 제조 시에 네마틱 하이브리드 배향을 얻지 못할 우려가 있다.

또한 ②의 고분자쇄의 말단 또는 양말단에, 탄소수 3~20의 장쇄알킬기 또는 탄소수 2~20의 장쇄플루오로알킬기 등을 갖고, 모노알코올이나 모노카르복산 등의 관능성 부위를 하나 갖는 화합물에서 유도되는 1관능성의 단위를 갖는 액정성 고분자의 경우, 분자량은, 각종 용매 중, 예컨대 페놀/테트라클로로에탄[60/40(중량비)] 혼합 용매 중, 30℃에서 측정된 대수점도가 통상 0.04~1.5, 바람직하게는 0.06~1.0의 범위이다. 대수점도가 0.04보다 작을 경우, 보상필름의 기계적 강도가 약해진다. 또한 1.5보다 클 때, 호메오트로픽 배향성이 잃어지는 우려가 있다. 또 액정상태에 있어서 점성이 지나치게 높아질 우려가 있고, 호메오트로픽 배향하였다고 해도 배향에 요하는 시간이 길어질 가능성이 있다. 더구나 후술로써 설명하는 보상필름 제조 시에, 네마틱 하이브리드 배향을 얻지 못할 우려가 있다.

더욱이 측쇄형 액정성 고분자일 경우, 분자량은 폴리스틸렌 환산 중량 평균분자량으로 통상 1000~10만, 바람직하게는 3000~5만의 범위가 바람직하다. 분자량이 1000보다 작을 경우, 보상필름의 기계적 강도가 약해질 우려가 있어서 바람직하지 않다. 또한, 10만보다 클 경우, 호메오트로픽 배향성이 잃어지는 우려가 있다. 또한 10만보다 클 경우에는, 그 액정성 고분자의 용매에 대한 용해성이 저하할 우려가 있어, 후술로써 설명하는 보상필름 제조할 때 예컨대 도포액의 용액 점성이 지나치게 높아져 균일한 도포막을 얻을 수가 없다, 라고 하는 문제를 생기기 할 우려가 있어서 바람직하지 않다.

상기의 액정성 고분자의 합성법은, 특히 제한되는 것은 아니다. 그 액정성 고분자는, 당해 분야에서 공지된 중합법으로 합성할 수가 있다. 예컨대 액정성 폴리에스테르 합성을 예로 들면, 용융중합법 혹은 대응하는 디카르복산의 산클로라이드를 쓰는 산클로라이드법으로 합성할 수가 있다.

당해 액정성 고분자를 합성할 때에 있어서, 1관능성의 구조단위는, 먼저 설명한 모노알코올, 모노카르복산 화합물 및 이들의 기능성 유도체, 구체적으로는 아세틸화물, 할로겐화물 등으로서 중합반응에 제공된다. 그 1관능성 구조

단위의 액정성 고분자, 구체적으로는 액정성 폴리에스테르 중에 차지하는 함유율은, 히드록시카르본산 구조단위를 제외한 나머지의 구성성분량 중, 몰분률로 2/201~80/240의 범위이다. 보다 바람직하게는, 10/205~20/220의 범위이다. 1관능성 구조단위의 함유율이, 2/210(몰분률)보다 작을 경우에는, 액정성 폴리에스테르가 호메오토폭 배향성을 나타내지 않을 우려가 있다. 또한, 1관능성 구조단위의 함유율이 80/240(몰분률)보다 클 경우에는, 액정성 폴리에스테르의 분자량이 소망의 치까지 오르지 않을 우려가 있다. 또 보상필름을 작제한 경우, 그 필름의 기계적 강도가 약해져서 바람직하지 않다. 또한, 1관능성의 구조단위의 함유율은, 모노머 성분의 사입량에 따른 것이다.

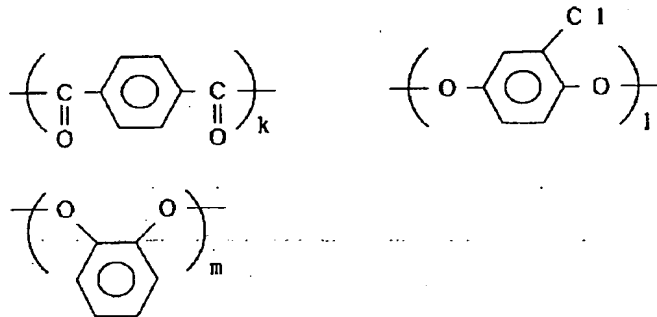
또 정의 일축성을 나타내는 액정성 고분자로서는, 먼저 설명한 것과 같이 그 호메오토폭 배향성의 액정성 고분자 이외에, 다른 배향을 나타내는 액정성 고분자나, 아무런 액정성을 나타내지 않는 비액정성 고분자 등을 적의 혼합하여 조성물로서 써도 좋다. 그 조성물로서 쓰는 것에 의해,

① 그 조성비의 조절로 네마틱 하이브리드 배향의 평균틸트각을 자유 자재로 제어할 수가 있다, ② 네마틱 하이브리드 배향의 안정화를 도모할 수가 있다, 라고 하는 이점이 있다. 단, 혼합하여 조성물로 한 액정성 고분자가, 광학적으로 정의 일축성을 나타내고, 그 액정성 고분자의 액정상태에 있어서 네마틱 하이브리드 배향을 형성하는 것이 아니면 본 발명에 쓰는 보상필름은 얻어지지 않는다. 또한 조성물로서 쓸 때는, 상기에서 설명한 호메오토폭 배향성의 액정성 고분자를 5중량% 이상 함유하는 것이 바람직하다. 5중량%보다 적을 경우, 네마틱 하이브리드 배향을 얻지 못할 우려가 있다.

혼합할 수가 있는 당해 고분자로서는, 호메오토폭 배향성의 액정성 고분자와의 상용성(相溶性)의 관점에서, 통상은 호메오토폭 배향성 이외의 배향을 나타내는 액정성 고분자를 적의 혼합한다. 쓰이는 액정성 고분자의 종류로서는, 주쇄형 액정성 고분자; 예컨대 폴리에스테르, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리에스테르이미드 등, 측쇄형 액정성 고분자; 예컨대 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리실록산, 폴리마로네이트 등을 예시할 수가 있다. 호메오토폭 배향성의 액정성 고분자와의 상용성을 갖는 것이면 특히 한정되지 않지만, 그 중에서도 호모지니어스 배향성의 액정성 고분자, 보다 구체적으로는 호모지니어스 배향성의 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트, 및 폴리메타크릴레이트 등이 바람직하다. 그 중에서도 먼저 예시한 [(화학식 4)]을 소치환 방향족단위를 주쇄로 갖는 액정성 폴리에스테르가 가장 바람직하다.

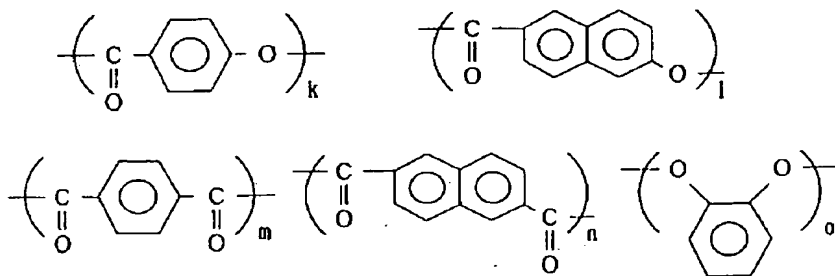
이하에 호모지니어스 배향성을 나타내는 액정성 고분자의 구체적인 구조예를 나타낸다.

(화학식 70) 구조식 63



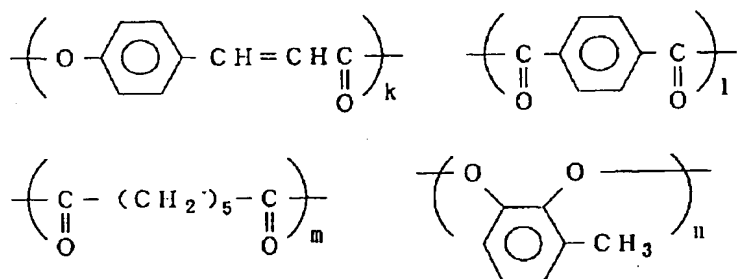
$k = l + m$   $l/m = 80/20 \sim 20/80$ , 바람직하게는  $75/25 \sim 25/75$   $k, l, m$ 은 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 71) 구조식 64



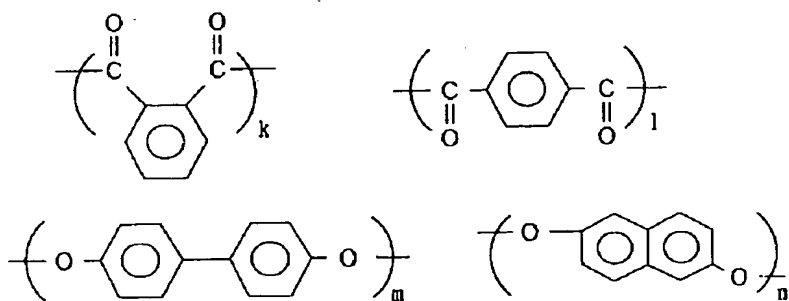
$o = m + n$   $(k+l)/o = 20/10 \sim 0/10$ , 바람직하게는  $15/10 \sim 0/10$   $m/n = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $98/2 \sim 2/98$   $k, l, m, n, o$ 는 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 72) 구조식 65



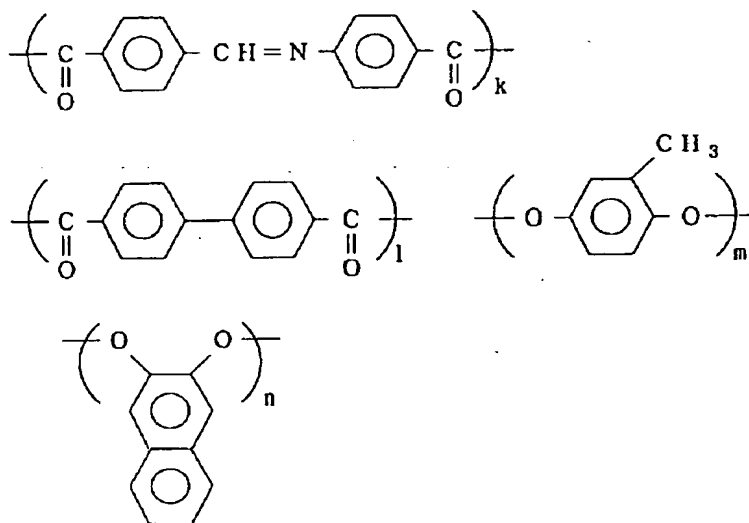
$n = l+m$   $k/m = 20/10 \sim 0/10$ , 바람직하게는  $15/10 \sim 0/10$   $k, l, m, n$ 은 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 73) 구조식 66



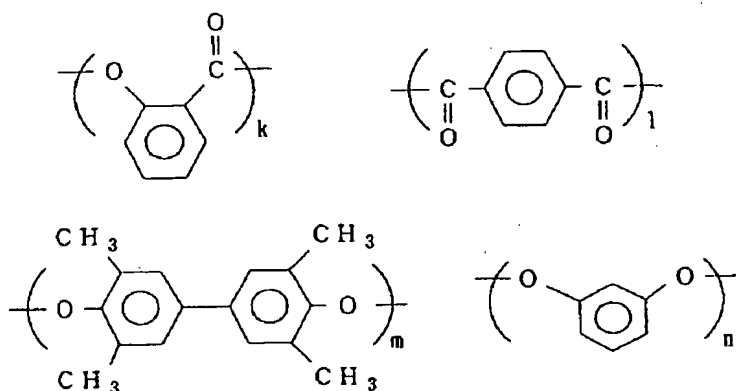
$k+l = m+n$   $k/l = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $m/l = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $k, l, m, n$ 은 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 74) 구조식 67



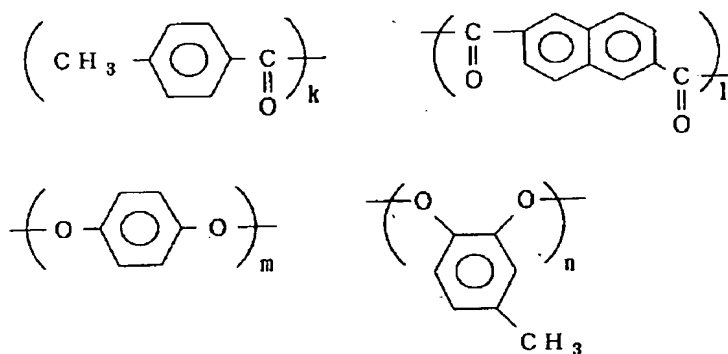
$k+l = m+n$   $k/l = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $m/n = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $k, l, m, n$ 은 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 75) 구조식 68



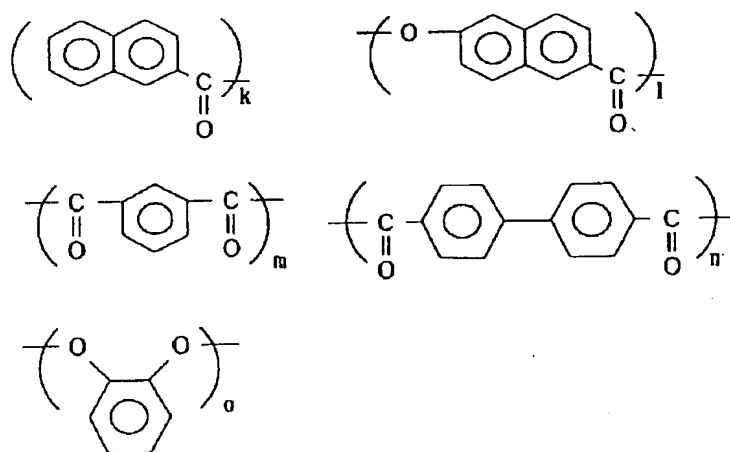
$l = m+n$   $k/l = 15/10 \sim 0/10$ , 바람직하게는  $10/10 \sim 0/10$   $m/n = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $k, l, m, n$ 은 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 76)구조식 69



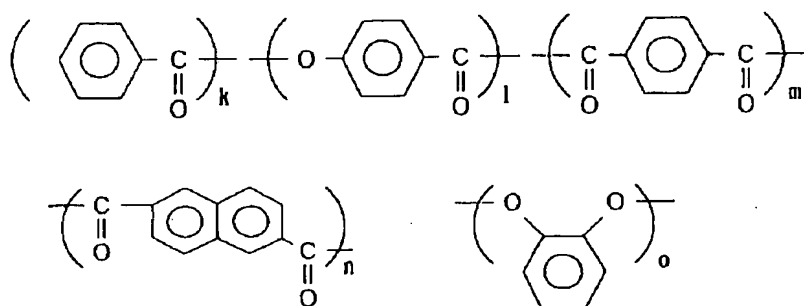
$m+n = k/2+1$   $k/l = 40/80 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $20/90 \sim 0/100$   $m/l = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $k, l, m, n$ 은 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 77)구조식 70



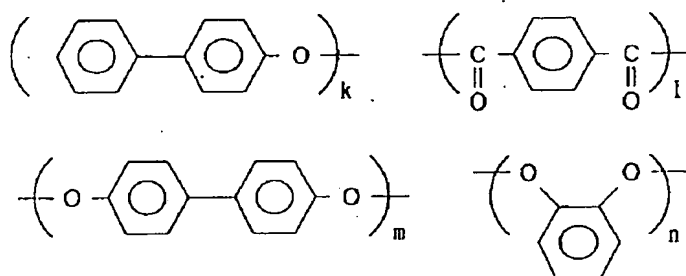
$o = k/2+m+n$   $k/(m+n) = 40/80 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $20/90 \sim 0/100$   $m/n = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $l/o = 20/10 \sim 0/10$ , 바람직하게는  $15/10 \sim 5/10$   $k, l, m, n, o$ 는 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 78)구조식 71



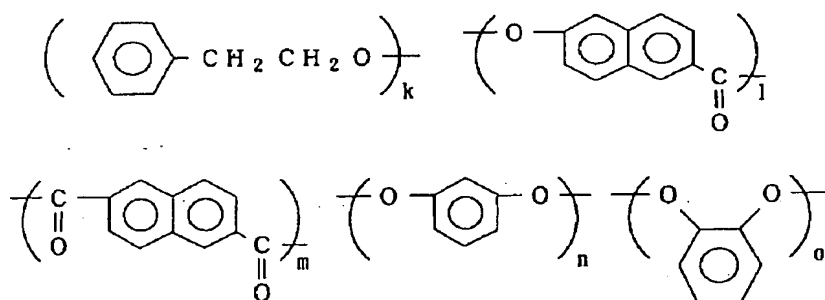
$o = k/2 + m + n$   $k/(m+n) = 40/80 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $20/90 \sim 0/100$   $m/n = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $l/o = 20/10 \sim 0/10$ , 바람직하게는  $15/10 \sim 5/10$   $k, l, m, n, o$ 는 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 79) 구조식 72



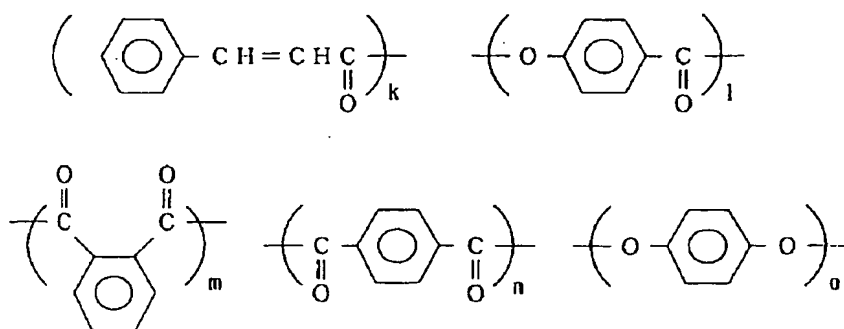
$l = k/2 + m + nk/(m+n) = 40/80 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $20/90 \sim 0/100$   $n/m = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $k, l, m, n$ 은 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 80) 구조식 73



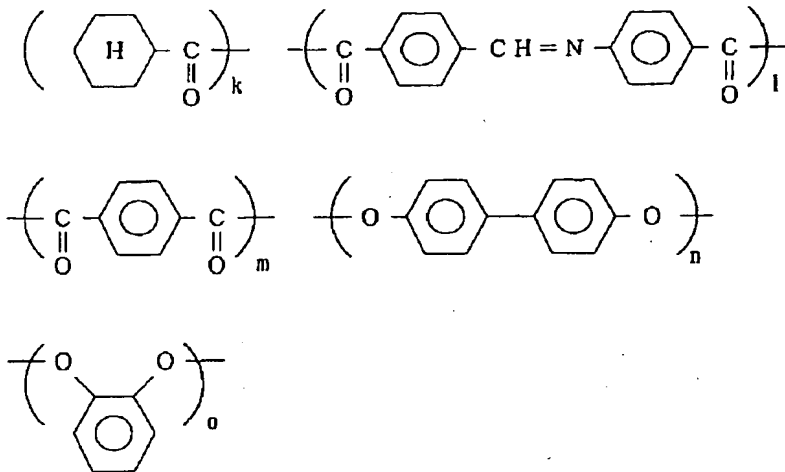
$m = k/2 + n + o$   $k/(n+o) = 40/80 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $20/90 \sim 0/100$   $n/o = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $l/m = 20/10 \sim 0/10$ , 바람직하게는  $15/10 \sim 5/10$   $k, l, m, n, o$ 는 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 81) 구조식 74



$o = k/2+m+n$   $k/(m+n) = 40/80 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $20/90 \sim 0/100$   $m/n = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $l/o = 20/10 \sim 0/10$ , 바람직하게는  $15/10 \sim 5/10$   $k, l, m, n, o$ 는 각각 몰조성비를 나타낸다.

(화학식 82)구조식 75



$n+o = k/2+l+m$   $k/(l+m) = 40/80 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $20/90 \sim 0/100$   $l/m = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $n/o = 100/0 \sim 0/100$ , 바람직하게는  $95/5 \sim 5/95$   $k, l, m, n, o$ 는 각각 몰조성비를 나타낸다.

이들의 분자량은, 주쇄형 액정성 고분자의 경우에는, 각종 용매 중, 예컨대 페놀/테트라클로로에탄[60/40(중량 비)] 혼합 용매 중, 30℃에서 측정 한 대수점도가 통상 0.05~3.0이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.07~2.0의 범위이다. 대수점도가 0.05보다 작을 경우, 보상필름의 기계적 강도가 약해질 우려가 있다. 또한, 3.0 보다 클 경우, 호메�트로픽 배향을 저해하고, 혹은, 액정 형성시의 점성이 지나치게 높아져, 배향에 요하는 시간이 길어진 다, 라고 하는 우려가 있으므로 바람직하지 않다.

또 측쇄형 고분자액정의 경우, 분자량은 폴리스틸렌 환산 중량 평균분자량으로 통상 5000~20만, 바람직하게는 1만~15만의 범위가 바람직하다. 분자량이 5000 보다 작을 경우, 보상필름의 기계적 강도가 약해질 우려가 있다. 또, 20만보다 클 경우, 폴리머의 용매에 대하여 용해성이 저하하고, 도포액의 용액점도가 지나치게 높아져 균일 도포막을 얻을 수 없는 등의 제막상(製膜上)의 문제점이 생길 우려가 있어 바람직하지 않다.

또한 호모지니어스 배향성의 판정은, 호메오토로픽 배향성의 판정과 마찬가지로, 실리콘처리, 러빙처리, 일축연 신처리 등의 표면처리를 하지 않은 그 기판을 써서 행한다. 그 기판상에 액정성 고분자층을 형성하고, 그 배향상 태에 따라 호모지니어스 배향성을 나타내는지 아닌지의 판정을 행한다.

상기의 액정성 고분자의 합성법은, 특히 제한되는 것은 아니다. 그 액정성 고분자는, 당해 분야에서 공지의 중합 법으로 합성할 수가 있다. 예컨대 폴리에스테르 합성을 예로 들면, 용융중합법 혹은 대응하는 디카르본산의 산클로라이드를 쓰는 산클로라이드법으로 합성할 수가 있다.

상기와 같은 정의 일축성을 갖는 액정성 고분자를 써서, 균일하게 네마틱 하이브리드 배향을 고정화한 보상필름을 얻으려면, 이하에 설명하는 배향기판 및 각 공정을 밟는 것이 본 발명에 있어서 바람직하다.

우선, 배향기판에 관하여 설명한다.

정의 일축성의 액정성 고분자를 써서 네마틱 하이브리드 배향을 얻기 위해서는, 그 액정성 고분자층의 상하를 다른 계면으로 끼는 것이 바람직하다. 상하를 같은 계면으로 끼운 경우에는, 그 액정성 고분자층의 상하 계면에 있어서의 배향이 동일하게 되어 버려, 네마틱 하이브리드 배향을 얻는 것이 곤란하게 되어 버린다.

구체적인 태양으로서, 1매의 배향기판과 공기 계면을 이용한다. 구체적으로는, 액정성 고분자층의 하계면을 배향기판에, 또한 그 액정성 고분자층의 상계면을 공기에 접하도록 한다. 상하에 계면이 다른 배향기판을 쓸 수도 있지만, 제조프로세스상, 1매의 배향기판과 공기 계면을 이용하는 편이 바람직하다.

본 발명에 쓸 수가 있는 배향기판은, 액정의 기우는 방향(다이렉터의 배향기판에의 투영)을 규정할 수 있도록, 이 방향을 갖고 있는 것이 바람직하다. 액정이 기우는 방향을 규정할 수 없는 경우에는, 무질서한 방위에 기운 배향 밖에 얻을 수가 없다(다이렉터를 그 기판에 투영한 벡터가 무질서하게 된다).

상기 배향기판으로서, 구체적으로는 면 내의 이방성을 갖고 있는 것이 바람직하고, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리아미드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르케톤, 폴리케톤설파이드, 폴리에테르술폰, 폴리술폰, 폴리페닐렌설파이드, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리아세탈, 폴리카보네이트, 폴리아릴레이트, 아크릴수지, 폴리비닐알코올, 폴리프로필렌, 셀룰로오스계플라스틱, 에폭시수지, 페놀수지 등의 플라스틱필름 기판 및 일축연신 플라스틱필름 기판, 표면에 슬리트상의 홈을 붙인 알루미늄, 철, 구리 등의 금속기판, 표면을 슬리트상으로 에칭가공한 알칼리유리, 봉규산유리, 플린트유리 등의 유리기판, 등이다.

본 발명에 있어서는 상기 플라스틱필름 기판에 러빙처리를 한 러빙플라스틱필름기판, 또는 러빙처리를 한 플라스틱박막, 예컨대 러빙폴리이미드막, 러빙폴리비닐알코올막 등을 갖는 상기 각종 기판, 더욱이 산화규소의 경사 증착막 등을 갖는 상기 각종 기판 등도 쓸 수가 있다.

상기 각종 배향기판에 있어서, 네마틱 하이브리드 배향에 형성시키는데 호적인 그 기판으로서, 러빙폴리이미드막을 갖는 각종 기판, 러빙폴리이미드기판, 러빙폴리에테르에테르케톤기판, 러빙폴리에테르케톤기판, 러빙폴리에테르술폰기판, 러빙폴리페닐렌설파이드기판, 러빙폴리에틸렌테레프탈레이트기판, 러빙폴리에틸렌나프탈레이트기판, 러빙폴리아릴레이트기판, 셀룰로오스계플라스틱기판을 들 수가 있다. 또, 이들의 기판에 베풀어진 러빙방향은, 먼저 설명한 보상필름의 틸트방향에 통상 대응한다.

본 발명의 액정표시소자에 쓰이는 보상필름은, 상술에서 설명한 바와 같이 그 필름의 상면과 하면에서 액정성 고분자의 다이렉터와 필름 평면과의 이루는 각도가 다르다. 배향기판에 접한 필름면의 계면 근방에 있어서의 그 각도는, 그 배향처리의 방법이나 액정성 고분자의 종류에 의해서 0도 이상 50도 이하 또는 60도 이상 90도 이하의 어느 쪽인가의 각도 범위로 조절된다. 통상, 배향기판에 접한 필름면의 계면 근방에 있어서의 그 액정성 고분자의 다이렉터와 필름 평면과의 이루는 각도를 0도 이상 50도 이하의 각도 범위로 조정하는 편이 제조프로세스상 바람직하다.

그 보상필름은, 상기와 같은 배향기판상에 균일하게 광학적으로 정의 일축성을 나타내는 액정성 고분자를 도포하고, 이어서 균일배향과정, 배향형태의 고정화 과정을 거쳐 얻어진다. 그 액정성 고분자의 배향기판에의 도포는, 통상 그 액정성 고분자를 각종 용매에 용해한 용액상태 또는 그 액정성 고분자를 용융한 용융상태로 행할 수가 있다. 제조프로세스상, 용액도포가 바람직하다.

용액도포는, 액정성 고분자를 적당한 용매에 녹여, 소정 농도의 용액을 조제한다.

상기 용매로서는, 정의 일축성의 액정성 고분자의 종류(조성비 등)에 의해서 일률적으로는 말할 수 없지만, 통상은 클로로포름, 디클로로메탄, 사염화탄소, 디클로로에탄, 테트라클로로에탄, 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌, 클로로벤젠, 올소디클로로벤젠 등의 할로겐화 탄화수소류, 페놀, 파라클로로페놀 등의 페놀류, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 메톡시벤젠, 1,2-디메톡시벤젠 등의 방향족 탄화수소류, 아세톤, 초산에틸, tert-부틸알코올, 글리세린, 에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 2-피롤리돈, N-메틸-2-피롤리돈, 피리딘, 트리에틸아민, 테트라히드로푸란, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸술폰, 아세트니트릴, 부틸로니트릴, 이황화탄소 등 및 이들의 혼합용매, 예컨대 할로겐화 탄화수소류와 페놀류와의 혼합용매 등이 쓰인다.

용액의 농도는, 쓰는 정의 일축성의 액정성 고분자의 용해성이나 최종적으로 목적으로 하는 보상필름의 막두께에 의존하기 때문에 일률적으로는 말할 수 없지만, 통상 3~50중량%의 범위에서 사용되며, 바람직하게는 7~30중량%의 범위이다.

상기의 용매를 써서 소망의 농도로 조정한 정의 일축성의 액정성 고분자용액을, 다음에 상술에서 설명한 배향기판상에 도포한다. 도포의 방법으로서, 스프인코트법, 롤코트법, 프린트법, 침지인상법, 커텐코트법 등을 채용할 수 있다.

도포 후, 용매를 제거하고, 배향기판상에 막두께가 균일한 액정성 고분자의 층을 형성시킨다. 용매제거 조건은, 특히 한정되지 않고, 용매가 대체로 제거할 수 있고, 액정성 고분자의 층이 유동하거나, 흘러 떨어지지만 않으면 좋다. 통상, 실온에서의 건조, 건조로에서의 건조, 온풍이나 열풍의 내뿜기 등을 이용하여 용매를 제거한다.

이 도포-건조 공정의 단계는, 우선 기판상에 균일하게 액정성 고분자의 층을 형성시키는 것이 목적이며, 그 액정성 고분자는, 아직 네마틱 하이브리드 배향을 형성하고 있지 않다. 다음의 열처리 공정에 의해, 모노도메인인 네마틱 하이브리드 배향을 완성시킨다.

열처리에 의해서 네마틱 하이브리드 배향을 형성하는 데 있어서, 정의 일축성의 액정성 고분자의 집성은, 계면 효과에 의한 배향을 돕는 의미에서 낮은 편이 좋다. 따라서 열처리 온도는 높은 편이 바람직하다. 또 액정성 고분자에 의해서는, 얻어지는 평균틸트각이 열처리 온도에 의해 달라질 수가 있다. 그 경우에는, 목적에 따라 평균틸트



각을 얻기 위해서 열처리 온도를 설정할 필요가 있다. 예컨대, 어떤 틸트각을 갖는 배향을 얻기 위해서 비교적 낮은 온도에서 열처리를 행할 필요가 생겼을 경우, 낮은 온도에서는 액정성 고분자의 점성이 높고, 배향에 요하는 시간이 길어진다. 그와 같은 경우에는, 일단 고온에서 열처리하고, 모노도메인인 배향을 얻은 후에, 단계적, 혹은 서서히 열처리의 온도를 목적으로 하는 온도까지 내리는 방법이 유효하게 된다. 어떻든, 쓰는 광학적으로 정의 일축성을 나타내는 액정성 고분자의 특성에 따라서, 유리전이점 이상의 온도에서 열처리하는 것이 바람직하다. 열처리 온도는, 통상 50℃~300℃의 범위, 특히 100℃~260℃의 범위가 호적이다.

또한 배향기판상에 있어서, 액정성 고분자가 충분한 배향을 하기 위해서 필요한 열처리 시간은, 쓰는 그 액정성 고분자의 종류(예컨대 조성비 등), 열처리 온도에 의해서 다르기 때문에 일률적으로는 말할 수 없지만, 통상 10초~120분의 범위, 특히 30초~60분의 범위가 바람직하다. 10초보다 짧은 경우, 배향이 불충분하게 될 우려가 있다. 또 120분보다 긴 경우에는, 생산성이 저하할 우려가 있어 바람직하지 않다.

이와 같이 하여, 우선 액정상태에서 배향기판상 전면에 걸쳐 균일한 네마틱 하이브리드 배향을 얻을 수가 있다.

또한, 상기의 열처리 공정에 있어서, 액정성 고분자를 네마틱 하이브리드 배향시키기 위해서 자장이나 전장을 이용해도 특히 상관없다. 그러나, 열처리하면서 자장이나 전장을 인가했을 경우, 인가 중은 균일한 장력이 액정성 고분자에 작용하기 위해서, 그 액정의 다이렉터는 일정한 방향을 향하기 쉬워진다. 즉, 본 발명과 같이 다이렉터가 필름의 막두께 방향에 의해 다른 각도를 형성하고 있는 네마틱 하이브리드 배향은 얻기 어려워진다. 일단 네마틱 하이브리드 배향 이외, 예컨대 호메오토프릭, 호모지니어스배향 또는 그 이외의 배향을 형성시킨 후, 장력을 제거하면 열적으로 안정한 네마틱 하이브리드 배향을 얻을 수가 있지만, 프로세스상 특히 메리트는 없다.

이렇게 하여 액정상태에 있어서 형성한 네마틱 하이브리드 배향을, 다음에 당해 액정성 고분자의 액정전이점 이하의 온도로 냉각하는 것에 의해, 그 배향의 균일성을 전혀 손상하지 않고 고정화할 수 있다.

상기 냉각온도는, 액정전이점 이하의 온도이면 특히 제한은 없다. 예컨대 액정전이점보다 10℃ 낮은 온도에 있어서 냉각하는 것에 의해, 균일한 네마틱 하이브리드 배향을 고정화할 수가 있다. 냉각의 수단은, 특히 제한은 없고, 열처리 공정에 있어서 가열 분위기 중에서 액정전이점 이하의 분위기 중, 예컨대 실온 중에 내는 것만으로 고정화된다. 또한, 생산의 효율을 높이기 위해서, 공냉, 수냉 등의 강제냉각, 서냉을 행하더라도 좋다. 단 정의 일축성의 액정성 고분자에 의해서는, 냉각속도에 의해서 얻어지는 평균틸트각이 약간 다를 수가 있다. 이와 같은 그 액정성 고분자를 사용하여, 엄밀히 평균틸트각을 제어할 필요가 생겼을 때에는, 냉각조작도 적의 냉각조건을 고려하여 행하는 것이 바람직하다.

이어서, 네마틱 하이브리드 배향의 필름 막두께 방향에 있어서의 각도제어에 관해서 설명한다. 액정성 고분자의 다이렉터와 필름 평면과의 이루는 각도는, 사용하는 액정성 고분자의 종류, 조성비 등이나, 배향기판, 열처리조건 등을 적의 선택하는 것에 의해 소망의 각도로 각각 제어할 수가 있다. 또, 네마틱 하이브리드 배향을 고정화한 후에도, 예컨대 필름표면을 균일하게 깎아, 용제에 담가 필름표면을 균일하게 녹이는, 등의 방법을 쓰는 것에 의해 소망의 각도로 제어할 수가 있다. 또한 이 때에 쓰이는 용제는, 액정성 고분자의 종류나, 배향기판의 종류에 의해서 적의 선택하지 않으면 안 된다.

이상의 공정에 의해서 얻어지는 보상필름은, 네마틱 하이브리드 배향이라는 배향형태를 균일하게 배향 고정화한 것이며, 또, 그 배향을 형성하고 있으므로, 그 필름의 상하는 등가가 아니고, 또 면 내 방향으로도 이방성이 있다.

또 그 보상필름을 상술에서 설명한 바와 같이 TN액정셀과 상측 및/또는 하측편광판의 사이에 배치할 때의 사용형태로서 ① 배향기판을 그 필름으로부터 박리하여, 보상필름 단체(單體)로 쓰고, ② 배향기판상에 형성한 그대로의 상태로 쓰고, ③ 배향기판과는 다른 별도의 기판에 보상필름을 적층하여 쓴다, 고 하는 형태를 들 수 있다. 또한 ②, ③의 상태로 쓸 경우, 배향기판이 네마틱 하이브리드 배향을 얻기 위해서 필요한 것이기는 하지만, TN-LCD로서 바람직하지 못한 영향을 줄 수 있는 그 기판을 썼을 때에는, 그 배향기판을 네마틱 하이브리드 배향 고정화 후에 제거할 수가 있다. 본 발명에 쓰이는 배향 고정화 후의 보상필름은, 배향기판을 제거해도 배향 호트러짐 등이 일어나는 일은 없다. 이상, 본 발명의 액정표시소자에 있어서는, 어느 것인가의 형태를 갖는 보상필름이더라도 좋다.

또한 그 보상필름은, 표면보호, 강도증가, 환경신뢰성 향상 등의 목적을 위하여 투명 플라스틱필름 등의 보호층을 설치할 수도 있다. 또한 보호층으로서 광학성질상 바람직한 기판, 예컨대 폴리메타크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리비닐알코올, 폴리에테르술폰, 폴리술폰, 폴리아릴레이트, 폴리아미드, 아몰퍼스폴리올레핀, 트리아세틸셀룰로오스 등의 플라스틱기판을 광학등급의 접착제 또는 점착제를 거쳐 접합하여 쓸 수도 있다.

이어서, 본 발명의 보상필름을 먼저 설명한 TN액정셀과 짜맞추는 경우의 배치에 관해서 구체적으로 설명한다. 본 보상필름의 배치위치는 편광판과 TN액정셀과의 사이이면 좋고, 1매 또는 복수매의 보상필름을 배치할 수가 있다. 본 발명에서는, 1매 또는 2매의 보상필름을 써서 시야각 보상을 행하는 것이 실용상 바람직하다. 3매 이상의 보상필름을 쓰더라도, 시야각 보상은 가능하지만, 코스트 업에 연결되기 때문에 그다지 바람직하다고는 말할 수 없다.

구체적인 배치위치를 예시하면 이하와 같이 된다. 단, 이들은 어디까지나 대표적인 배치위치이며 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

먼저, 본 발명에 있어서의 보상필름의 틸트방향이란, 그 필름의 상하 2면의 내, 그 액정성 고분자의 다이렉터와 필름 평면과의 이루는 각도가 보다 작은 면에 있어서의 그 액정성 고분자의 다이렉터의 투영방향이라고 정의한다. 구체적으로는, 예컨대 도1에 있어서 그 보상필름의 상하 2면을 b면, c면이라고 가정한다. 이 보상필름의 b면측 및 c면측에 있어서의 액정성 고분자의 다이렉터와 필름 평면과의 이루는 각도는, b면측의 각도 > c면측의 각도의 관계이다. 이어서 그 보상필름의 b면에서 필름 막두께 방향으로 c면을 보았을 경우에, b면측의 다이렉터와 c면측의 다이렉터와의 이루는 각도가 예각이 되는 방향에서, 또한 b면측의 다이렉터와 c면측의 다이렉터의 필름 평면에 대한 투영성분이 평행이 되는 방향을 본 발명에서는 보상필름의 틸트방향이라고 정의한다.

이어서 TN액정셀의 프레틸트방향을 이하와 같이 정의한다. 통상 TN액정셀 중의 네마틱 액정은, 도2와 같이 셀기판 계면에 대하여 평행이 아니고, 어떤 각도를 가지고 기울어 있다(네마틱 액정의 트위스트각이 0도의 경우). 이 상태에 있어서, 그 액정의 다이렉터와 액정셀기판 평면과의 이루는 각도가 예각인 방향에서, 또한 그 다이렉터의 투영성분이 평행한 방향을 본 발명에서는 프레틸트방향이라고 정의한다. 따라서, 프레틸트방향은, 도2에 나타내듯이 TN액정셀에 있어서의 상하의 액정셀기판에 각각 일방향씩 정의된다.

먼저 보상필름 1매를 배치하는 경우에 관해서 설명한다. 보상필름은 편광판과 TN액정셀의 사이에 배치하고, 당해 액정셀의 상면측이라도 좋고 하면측이라도 좋다. 이 배치의 경우, 보상필름의 틸트방향과, 그 보상필름이 가장 근접한 액정셀기판은 반대측의 셀기판에 있어서의 프레틸트방향과의 이루는 각도를 통상 165~195도, 바람직하게는 170~190도, 특히 바람직하게는 175~185도의 범위로 배치한다. 즉 보상필름을 TN액정셀의 상면에 배치하고 있는 경우에는, 하측의 그 액정셀기판에 있어서의 프레틸트방향과의 이루는 각도, 또 보상필름을 TN액정셀의 하면에 배치하고 있는 경우에는, 상측 액정셀기판에 있어서의 프레틸트방향과의 이루는 각도를 상기의 각도범위를 충족시키도록 배치한다. 상기의 각도범위를 충족시키지 못하는 경우에는, 충분한 시야각 보상효과를 얻을 수 없다.

이어서, 본 보상필름 2매를 배치하는 경우에 관해서 설명한다. 2매 보상필름을 배치하는 경우, 2매를 같은 측, 예컨대 TN액정셀과 상측 편광판과의 사이 또는 그 액정셀과 하측 편광판과의 사이에 2매 배치해도 좋다. 또 상측 및 하측 편광판과 TN액정셀과의 사이에 각각 1매씩 배치해도 좋다. 또한 2매의 보상필름은, 동일한 광학파라미터를 갖는 것을 써도 좋고, 또 광학파라미터가 다른 그 필름을 써도 좋다.

상측 및 하측 편광판과 TN액정셀과의 사이에 각각 1매씩 배치하는 경우에 관해서 설명한다. 그 장치에 있어서는, 각각의 보상필름을 상술의 1매를 배치하는 경우와 같은 배치로 한다. 즉, 각각의 보상필름의 틸트방향과 보상필름이 근접한 TN액정셀의 기판은 반대측의 셀기판에 있어서의 프레틸트방향과의 이루는 각도를 통상 165~195도, 바람직하게는 170~190도, 특히 바람직하게는 175~185도의 범위로 배치한다.

이어서 TN액정셀과 상측 또는 하측 편광판과의 사이의 어느 쪽인가 한쪽에 2매의 보상필름을 배치하는 경우에 관해서 설명한다. 또한 TN액정셀에 가장 근접한 위치에 배치하는 보상필름을 필름1, 그 필름1과 상측 또는 하측 편광판과의 사이에 배치되는 보상필름을 필름2라고 가정한다. 그 배치에 있어서 TN액정셀에 가장 근접한 필름1에 관해서는, 상술의 1매의 보상필름을 배치하는 조건과 마찬가지로 배치한다. 즉 필름1의 틸트방향과, 필름1이 가장 근접한 TN액정셀의 기판은 반대측의 셀기판에 있어서의 프레틸트방향과의 이루는 각도를 통상 165~195도, 바람직하게는 170~190도, 특히 바람직하게는 175~185도의 범위로 배치한다. 이어서 필름1과 상측 또는 하측 편광판과의 사이에 배치되는 필름2의 배치조건에 관해서 설명한다. 필름2는, 필름1이 가장 근접한 TN액정셀의 셀기판의 프레틸트방향, 즉 필름1의 배치조건에 의해 기준으로 한 그 셀기판과는 반대측의 셀기판에 있어서의 프레틸트방향과의 이루는 각도를 165~195도, 바람직하게는 170~190도, 특히 바람직하게는 175~185도의 범위로 배치한다.

이어서, 편광판의 배치에 관해서 설명한다. 통상, TN-LCD에서는 상하 편광판의 투과축이 서로 직교 또는 평행으로 배치하는 경우가 있다. 또 상하 편광판의 투과축이 서로 직교하도록 배치하는 경우는, 편광판의 투과축과 편광판에 가까운 측의 TN액정셀기판에 세워진 러빙방향을 직교, 평행 또는 45도의 각도를 이루도록 배치하는 경우가 있다. 본 발명의 액정표시장치에 있어서는, 보상필름상에 편광판을 장착하는 경우에는, 그 배치는 특히 한정되지 않고 상기 중 어느 것인가의 배치이라도 좋다. 그 중에서도 본 발명의 액정표시장치에는, 상하 편광판의 투과축이 서로 직교하고, 또한 편광판의 투과축과 편광판에 가까운 측의 TN액정셀기판에 세워진 러빙방향을 직교 또는 평행하게 배치하는 것이 바람직하다.

이상, 본 발명은 특정의 광학파라미터를 갖는 TN액정셀에 네마틱 하이브리드 배향을 고정화한 보상필름을 배치하는 것에 의해, TFT소자 또는 MIM소자를 쓴 트위스티드 네마틱 액정표시장치로서 종래에 없는 고콘트라스트화, 광시야각화가 이루어진 당해 액정표시장치를 얻을 수가 있다.

(실시예)이하에 실시예를 진술하지만, 본 발명은 이들에 제한되는 것은 아니다. 또한 실시예로 쓴 각 분석법은 이

하와 같다.

- (1) 액정성 고분자의 조성의 결정폴리머를 중수소화 클로로포름 또는 중수소화 트리플루오로초산에 용해하고, 400MHz의 <sup>1</sup>H-NMR(일본전자제 JNM-GX400)로 측정하여 결정하였다.
- (2) 대수점도의 측정우벨로데형 점도계를 써서, 페놀/테트라클로로에탄(60/40중량비) 혼합 용매 중, 30℃에서 측정하였다.
- (3) 액정상 계열의 결정 DSC(Perkin Elmer DSC-7) 측정 및 광학현미경(올림푸스광학(주)제 BH2 편광현미경) 관찰에 의해 결정하였다.
- (4) 굴절율의 측정 아베굴절계[아타고(주)제 Type-4]에 의해 굴절율을 측정하였다.
- (5) 편광해석(주) 미조노시라광학공업제 에리프소메타 DVA-36 VWLD를 써서 행하였다.
- (6) 막두께측정(주)고사카연구소제 고정도 박막 단차측정 ET-10을 썼다. 또한, 간섭과 측정[일본분광(주)제 자외·가시·적외분광도계 V-570]과 굴절율의 데이터로부터 막두께를 구하는 방법도 병용하였다.

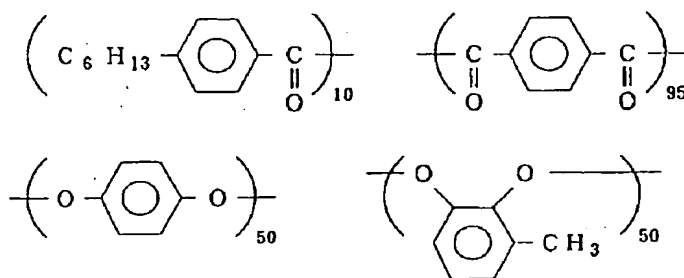
(참고예 1) <액정성 폴리에스테르의 합성> 6-히드록시-2-나프토에산 100mmol, 테레프탈산 100mmol, 클로로히드로퀴논 50mmol, tert-부틸카테콜 50mmol, 및 무수초산 600mmol을 써서 질소 분위기하에서, 140℃에서 2시간 아세틸화 반응을 하였다. 이어서, 270℃에서 2시간, 280℃에서 2시간, 300℃에서 2시간 중합을 하였다. 다음에 얻어진 반응생성물을 테트라클로로에탄에 용해한 후, 메타놀로 재침전을 하여 정제하고, 액정성 폴리에스테르[식(1)] 40.0g을 얻었다. 이 액정성 폴리에스테르의 대수점도는 0.35, 액정상으로서 네마틱상을 갖고, 등방상-액정상 전이온도는 300℃ 이상, 유리전이점은 135℃ 이었다.

<액정성 폴리에스테르의 배향성 시험> 이 액정성 폴리에스테르를 써서 10wt%의 페놀/테트라클로로에탄 혼합 용매(6/4 중량비) 용액을 조제하였다. 이 용액을, 소다유리판상에, 스크린 인쇄법에 의해 도포하여, 건조하고, 230℃에서 30분 열처리한 후, 실온하에서 냉각·고정화하였다. 막두께 20μm의 균일하게 배향한 필름1을 얻었다. 코노스코프 관찰한 바 그 액정성 폴리에스테르가 광학적으로 정의 일축성에 나타내는 것이 판명되었다. 또 당해 폴리에스테르가 호메�트로픽 배향성을 갖는 것이 판명되었다.

<배향구조의 확인조작①> 식(1)의 액정성 폴리에스테르의 8wt% 테트라클로로에탄 용액을 조제하고, 러빙폴리이미드막을 갖는 유리상에 스펀코트법에 의해 도포하여, 건조하고, 250℃에서 30분간 열처리한 후, 공냉하여 고정화한 결과, 필름2를 얻었다. 얻어진 기판상의 필름2는, 투명하고 배향결함은 없이 균일하고 막두께는 2.0μm이었다.

도3, 도4에 나타난 광학측정계를 써서, 필름2를 배향기판의 러빙방향으로 기울여서, 리타레이션치를 측정하였다. 그 결과, 도5와 같은 좌우 비대칭이고 또한 리타레이션치가 0이 되는 각도가 없는 결과가 얻어졌다. 이 결과로부터, 액정성 폴리에스테르의 다이렉터가 기판에 대하여 기울고 있고 균일 틸트배향(다이렉터와 기판 표면이 이루는 각이 막두께 방향에서 일정한 배향상태)은 아닌 것을 알았다.

(화학식 83) 식(1)



<배향구조의 확인조작②> 이어서 기판상의 필름2를 5매로 잘라 나누고, 각각 일정시간 클로로포름을 5wt% 함유 메타놀 용액에 침지하여, 액정층 상면에서 용출시켰다. 침지 시간을 15초, 30초, 1분, 2분, 5분으로 한 경우에, 용출하지 않고 남은 액정층의 막두께는, 각각 1.5μm, 1.2μm, 1.0μm, 0.8μm, 0.5μm이었다. 도3, 도4의 광학계를 써서 θ=0도의 경우의 리타레이션치(정면 리타레이션치)를 측정하여, 막두께와 리타레이션치와의 관계를 얻었다(도6). 도6으로부터 알 수 있듯이 막두께와 리타레이션치는 직선관계는 아니고, 이것으로부터도 균일틸트 배향이 아닌 것을 알 수 있었다. 도중의 점선은 균일틸트 배향한 필름에 있어서 관측되는 직선이다.

〈배향구조의 확인조작③〉 다음에, 식(1)의 액정성 폴리에스테르를 러빙폴리이미드막을 갖는 고굴절을 유리기판(굴절율은 1.84)상에, 상기와 같은 방법을 써서 배향·고정화하여, 필름3을 작제하였다. 얻어진 필름3을 써서 굴절을 측정하였다. 굴절계의 프리즘면에 유리기판이 접하도록 필름3을 배치한 경우, 필름면 내의 굴절율에는 이방성이 있고, 러빙방향으로 수직인 면 내의 굴절율은 1.56, 평행한 면 내의 굴절율은 1.73이며, 막두께 방향의 굴절율은 필름3의 방향에 의하지 않고 1.56으로 일정했다. 이것으로부터, 유리기판측에서는 액정성 폴리에스테르를 구성하는 봉상(棒狀)의 액정분자는, 기판에 대하여 평행하게 평면 배향하고 있는 것이 판명되었다. 다음에 굴절율계의 프리즘면에 필름3의 공기 계면층이 접하도록 배치한 경우, 면 내의 굴절율에는 이방성이 없고 굴절율은 1.56으로 일정하고, 막두께 방향의 굴절율은 필름3의 방향에 의하지 않고 1.73으로 일정했다. 이것으로부터, 공기 계면층에서는 액정성 폴리에스테르를 구성하는 봉상의 액정분자가 기판평면에 대하여 수직으로 배향하고 있는 것이 판명되었다.

이상의 ①에서 ③의 조작으로부터, 식(1)의 액정성 폴리에스테르에서 형성된 필름이 네마틱 하이브리드 배향을 형성하고, 러빙에 의한 기판계면의 규제력 및 공기계면의 규제력에 의해, 도7에 도시한 바와 같이 배향하고 있는 것으로 추찰하였다.

〈틸트방향의 해석 및 배향기판 계면에 있어서의 다이렉터와 기판 평면과의 이루는 각도의 추정〉 러빙폴리이미드막을 갖는 고굴절 유리기판상에 형성된 필름3의 위에, 1매 더 러빙폴리이미드막을 갖는 유리기판을 덮어 밀착시켰다. 즉 필름3을 2매의 러빙폴리이미드막으로 낀 구성으로 하였다. 또한, 상하의 러빙막의 러빙방향이 서로 180도가 되도록 배치하였다. 이 상태로 230℃에서 30분간 열처리하였다. 이러한 얻어진 시료 필름에 관해서 굴절을 측정 및 편광해석을 행하였다. 굴절을 측정의 결과, 그 시료 필름의 상하에 관해서 같은 값이 얻어지고, 필름면 내의 굴절율은 러빙방향으로 수직인 면 내에서는 1.56, 평행인 면 내에서는 1.73, 그 필름의 막두께 방향에서는 1.56이었다. 이것으로부터 기판의 계면 부근에서는 시료 필름의 상하 모두 다이렉터가 기판평면에 대하여 거의 평행인 것을 알았다. 더욱이 편광해석의 결과, 굴절을 구조는 거의 거의의 일축성이며, 크리스탈 로테이션법에 근거하여 상세한 해석을 행한 결과, 기판 계면 부근에서는, 약간 다이렉터는 기울어 있었다. 또 기판평면과 다이렉터와의 이루는 각도는 약 3도이었다. 더욱이 다이렉터의 기울은 방향은, 러빙방향과 일치하고 있었다(필름의 틸트방향과 러빙방향과는 일치한다).

이상의 것으로부터, 기판계면에 있어서의 다이렉터는, 액정성 폴리에스테르와 배향기판 계면의 상호 작용에 의해서 결정된다고 생각하면, 전술의 1매의 배향기판상에 형성된 필름3의 기판계면에 있어서의 다이렉터와 필름평면과의 이루는 각도는 3도이다 라고 추정된다.

(실시에 1)참고예1에서 사용한 액정성 폴리에스테르[식(1)]의 5wt%의 테트라클로로에탄 용액을 조제하였다. 그 용액을 러빙폴리이미드막을 갖는 유리기판에 스펀코트법에 의해 도포하고, 용매를 제거하였다. 그 후 250℃에서 30분간 열처리하였다. 그 후, 냉각하여 당해 폴리에스테르의 배향을 고정화하였다. 이렇게 해서 얻어진 유리기판상의 필름4는, 네마틱 하이브리드 배향구조를 갖고 있으며, 투명하고 배향결함은 없고, 균일한 막두께(0.85 $\mu$ m)를 갖고 있었다. 또한 평균틸트각은, 44도이며, 틸트방향은 러빙방향과 일치하고 있었다.

이 러빙폴리이미드막을 갖는 유리기판상에 형성한 필름4를 2매 써서, 도8의 측배치가 되도록 TN셀의 상하에 배치하였다. 또한 당해 셀의 상하의 필름1은, 함께 그 필름의 유리기판측을 셀기판에 근접하도록 배치하였다. 사용한 TN셀은, 액정재료로서  $ZLI=4792(\Delta n=0.094)$ 를 쓰고, 셀 파라미터는 셀갭 4.2 $\mu$ m,  $\Delta nd=395nm$ , 비틀림각 90도(좌 비틀림), 프레틸트각 3도이었다. 또 프레틸트 방향은, 액정성 기판의 러빙방향에 일치하고 있었다. 당해 TN셀에 대하여, 300Hz의 단형파(短形波)로 전압을 인가하였다. 백표시 0V, 흑표시 6V의 투과율의 비(백표시)/(흑표시)를 콘트라스트비로서, 전방위에서의 콘트라스트비 측정을 하마마쯔호토닉스(주) 제 FFP 광학계 DVS-3000을 써서 행하여, 등콘트라스트 곡선을 그렸다. 그 결과를 도9에 나타내었다.

(실시에 2) 식(2), 식(3)의 액정성 폴리에스테르를 합성하였다. 식(2)의 액정성 폴리에스테르의 대수점도는 0.10, 액정상으로서 네마틱상을 갖고, 등방상-액정상 전이온도는 180℃이었다. 실시예1과 같은 배향성 시험을 행한 결과, 식(2)의 액정성 폴리에스테르가, 호메오토로픽 배향성을 나타내고, 광학적으로 거의의 일축성을 나타내는 것이 판명되었다.

식(3)의 액정성 폴리에스테르의 대수점도는 0.18, 액정상으로서 네마틱상을 갖고, 등방상-액정상 전이온도는 300℃이상이었다. 실시예1과 같은 배향성 시험을 행한 결과, 식(3)의 액정성 폴리에스테르가, 호메오토로픽 배향성을 나타내는 것이 판명되었다.

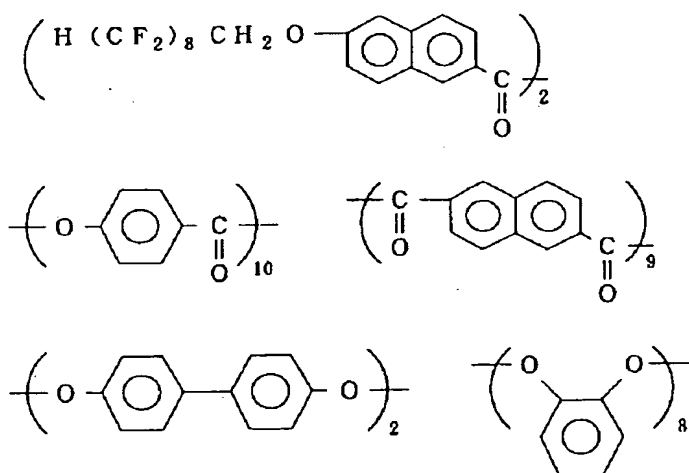
식(2), (3)의 액정성 폴리에스테르를 50 : 50(중량비)으로 함유하는 8wt%의 N-메틸-2-피롤리돈 용액을 조제하였다.

당해 용액을 러빙처리한 폭 40cm의 폴리에테르에테르케톤 필름상에 다이코트법에 의해 길이 10m에 걸쳐서 도포하고, 120℃의 열풍에서 건조한 후, 220℃에서 10분간 열처리를 행하였다. 그 후, 냉각하고, 당해 폴리에스테르 조성물[식(9), (10)의 폴리에스테르를 50 : 50(중량비)로 포함하는 조성물]의 배향을 고정화하였다.

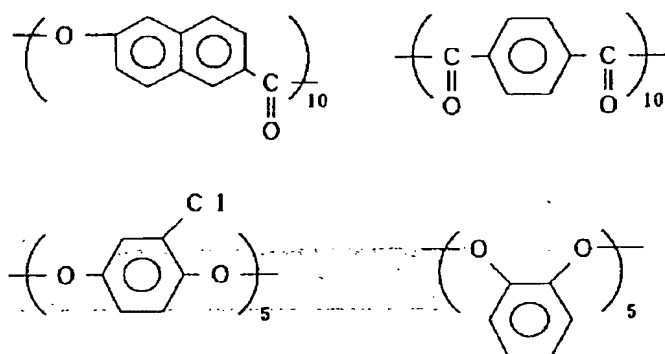
얻어진 필름5의 표면에, 점착제를 거쳐 트리아세틸셀룰로오스 필름을 접합시키고, 이어서 기판으로서 쓴 폴리에테르에테르케톤 필름을 박리하여, 제거하고, 트리아세틸셀룰로오스 필름상에 필름5를 전사하였다. 필름5의 막두께는  $0.60\mu\text{m}$ , 막두께 방향의 평균틸트각은 35도이었다. 이 트리아세틸셀룰로오스 필름에 전사한 필름5를 2매 써서, 도8에 나타난 배치가 되도록 TN셀의 상하에 당해 필름을 1매씩 배치하였다. 쓴 TN셀은, 실시예1에서 쓴 당해 셀과 같은 것을 사용하였다.

실시예1과 같은 방법으로 전방위에서의 콘트라스트비를 측정한 결과를 도10에 나타내었다.

(화학식 84)식(2)



식(3)



(비교예1) 필름4를 사용하지 않는 이외는 전부 실시예1과 마찬가지로 하여 등콘트라스트곡선을 그렸다. 그 결과를 도11에 나타낸다.

(참고예2) <TN액정셀의 틸트각 해석에 관해서> 액정재료로서 ZLI-4792를 쓰고, 셀갭  $4.8\mu\text{m}$ ,  $\Delta n_d$  470nm, 비틀림 각 90도(좌 비틀림)의 TN액정셀1을 작성하였다. 또 별도로, 같은 액정재료를 써서 비틀림이 없는 액정셀2(셀갭은 TN액정셀1과 동일)를 제작하였다. 셀2의 크리스탈 로테이션법에 근거한 상세한 결과, 시작한 TN액정셀1의 배향기판면에서의 프레틸트각은 3도인 것이 확인되었다. 이 액정셀1을 도13, 도14에 나타난 광학측정계를 써서, 전압을 인가하면서, 당해 셀의 두께방향에 있어서 중앙부에 존재하는 액정분자의 장축방향으로 기울이고, 투과율을 측정하였다. 그 결과 및 TN액정셀1의 두께방향에 있어서의 중앙부의 액정분자의 틸트각을 변화시켰을 때에 있어서 투과율의 각도의존성의 계산치를 도15에 나타낸다. 측정데이터와 계산치의 일치에서, 각 인가전압에 있어서 TN액정셀의 두께방향에 있어서 중앙부에 존재하는 액정분자의 틸트각을 측정하였다.

(실시예 3) 참고예1에서 사용한 액정성 폴리에스테르[식(1)]의 5wt%의 테트라클로로에탄 용액을 조제하였다. 당해 용액을 러빙폴리이미드막을 갖는 유리기판상에 스펀코트법에 의해 도포하고, 용매를 제거하였다. 이어서  $250^\circ\text{C}$ 에서 30분간 열처리하였다. 열처리 한 후, 냉각하여, 당해 액정성 폴리에스테르의 배향을 고정화하였다. 이렇게 하여 얻어진 유리기판상의 액정성 폴리에스테르로 이루어진 필름4는, 네마틱 하이브리드 배향을 갖고 있으며, 투명하고 배향결함은 없고, 균일한 막두께( $0.60\mu\text{m}$ )이었다. 또 당해 필름4의 평균틸트각은, 35도이며, 틸트방향은 러빙방향과 일치하고 있었다.

이 러빙폴리이미드막을 갖는 유리기판상에 형성한 필름4를 2매 써서, 도16의 배치가 되도록 TN액정셀의 상하에 1매씩 배치하였다. 또한 TN액정셀의 상하에 배치된 필름4는, 함께 그 필름4의 유리기판측을 셀기판에 근접하도록 배치하였다.

사용한 TN액정셀은, 액정재료로서 ZLI-4792를 쓰고, 셀파라미터는 셀갭 4.8 $\mu$ m,  $\Delta$ nd 470nm, 비틀림 각 90도(좌비틀림), 프레틸트각 3도이었다. 또 프레틸트 방향은, 셀기판의 러빙방향에 일치하고 있었다.

당해 액정셀에 대하여, 300Hz의 단형파로 전압을 인가하였다. 백표시 1.92V, 흑표시 6V로 하고, 백의 투과율과 흑의 투과율의 사이를 투과율이 8분할되도록 각 계조의 구동전압을 설정하였다. 1.92V 인가 시의 TN액정셀 단체의 경사 입사광에 의한 편광해석의 결과, 당해 액정셀의 두께방향에 있어서 중앙부의 액정분자의 틸트각은, 참고예2와 마찬가지로 하여 구한 결과, 약 17도이었다(도15).

도16과 같이 필름을 배치한 TN액정셀의 전방위에서의 투과율 측정을 하마마쯔호트니쿠스(주)제 FEP 광학계 DVS-3000을 써서 행하고, 상하 및 좌우의 계조특성을 평가하였다. 그 결과를 도17에 나타낸다.

좌우방향에서는 각 계조사이에서의 반전은 인지되지 않고, 상방향(시야각이 정의 방향)에서 백레벨의 계조반전 시야각이 백표시의 구동전압을 0V로 하였을 때와 비교하여 약 10도 넓어졌다. 또 정면의 투과율 및 콘트라스트의 저하는, 백표시의 구동전압을 0V로 하였을 때와 비교하여 0.5% 이하로 억제되고 있었다.

(실시에 4)참고예1에서 사용한 액정성 폴리에스테르[식(1)]의 10wt%의 페놀/테트라클로로에탄 용액을 제조하였다. 당해 용액을 러빙폴리이미드막을 갖는 유리기판에 스크린 인쇄법에 의해 도포하고, 용매를 제거하였다. 그 후 240℃에서 35분간 열처리하였다. 열처리 후, 냉각하고, 당해 액정성 폴리에스테르의 배향을 고정화하였다. 얻어진 유리기판상의 필름5는, 네마틱 하이브리드 배향을 갖고 있으며, 투명하고 배향결함은 없고, 균일한 막두께(0.70 $\mu$ m)이었다. 또 평균틸트각은, 45도이며, 틸트방향은 러빙폴리이미드막에 베풀어진 러빙방향과 일치하고 있었다.

이 러빙폴리이미드막을 갖는 유리기판상에 형성한 필름5를 2매 쓰고, 도16의 배치가 되도록 TN액정셀의 상하에 1매씩 배치하였다. 또한 TN액정셀의 상하에 배치된 필름5는, 함께 당해 필름5의 유리기판측을 셀기판과 근접하도록 배치하였다.

사용한 TN액정셀은, 액정재료로서 ZLI-4792를 쓰고, 셀파라미터는 셀갭 4.4 $\mu$ m,  $\Delta$ nd 420nm, 비틀림 각 90도(좌비틀림), 프레틸트각 3도이었다. 또 프레틸트 방향은, 액정셀 기판의 러빙방향에 일치하고 있었다.

상기 TN액정셀에 대하여, 300Hz의 단형파에서 전압을 인가하였다. 백표시 2V, 흑표시 6V로 하고, 백의 투과율과 흑의 투과율의 사이를 투과율이 등간격으로 8분할되도록 각 계조의 구동전압을 설정하였다.

참고예2와 같은 방법에 의해, 2V 인가 시에 있어서의 TN액정셀 단체의 경사 입사광에 의한 편광해석의 결과, 당해 액정셀의 두께방향에 있어서 중앙부에 존재하는 액정분자의 틸트각은 약 25도이었다.

도16과 같이 필름을 배치한 TN액정셀의 전방위에서의 투과율 측정을 행하고, 상하 및 좌우의 계조특성을 평가하였다. 그 결과를 도18에 나타낸다.

좌우방향에서는 각 계조사이에서의 반전은 인지되지 않고, 상방향(시야각이 정의 방향)에서 백레벨의 계조반전 시야각이 백표시의 구동전압을 0V로 하였을 때와 비교해서, 약 12도 넓어졌다. 또 정면의 투과율 및 콘트라스트의 저하는, 백표시의 구동전압을 0V로 하였을 때와 비교해서 5% 이하로 억제되고 있었다.

(비교예 2)실시에3에서, 백표시의 구동전압을 0V로 한 이외는, 모두 마찬가지로 하여 TN액정셀의 계조특성을 평가하였다. 또한 TN액정셀 단체의 경사 입사광에 의한 편광해석의 결과, 당해 액정셀의 두께방향에 있어서 중앙부의 액정분자의 틸트각은 약 2도이었다.

계조특성의 평가결과를 도19에 나타낸다. 좌우방향에서는 백레벨의 계조반전이 인지되지 않고, 상방향의 백레벨 반전시야각도 실시예3과 비교해서 약 10도 악화하였다.

(비교예 3)실시에3에서, 백표시의 구동전압을 2.4V로 한 이외는, 모두 마찬가지로 하여 TN액정셀의 계조특성을 평가하였다. 또한 TN액정셀 단체의 경사 입사광에 의한 편광해석의 결과, 당해 액정셀의 두께방향에 있어서 중앙부의 액정분자의 틸트각은 약 40도이었다.

계조특성의 평가결과를 도20에 나타낸다. 좌우방향 및 상방향의 계조특성은 개선되었지만, 정면의 투과율, 콘트라스트는 비교예2와 비교해서 약 20% 저하하였다.

(비교예 4) 실시예 4에서 백표시의 구동전압을 0V로 한 이외는, 모두 마찬가지로 하여 TN액정셀의 계조특성을 평가하였다. 또한 TN액정셀 단체의 경사 입사광에 의한 편광해석의 결과, 당해 액정셀의 두께방향에 있어서 중앙부의 액정분자의 틸트각은 약 2도이었다.

계조특성의 평가결과를 도 21에 나타낸다. 좌우방향에서는 백레벨의 계조반전이 인지되지 않고, 상방향의 백레벨 반전시야각도 실시예와 비교하여 약 12도 악화하였다.

(비교예 5) 실시예 3에서 액정성 폴리에스테르로부터 형성된 네마틱 하이브리드 배향을 고정화한 필름을 쓰지 않는 이외는, 모두 마찬가지로 하여 TN액정셀의 계조특성을 평가하였다. 그 결과를 도 22에 나타낸다. 좌우방향에서는 흑레벨의 계조반전이 인지되지 않고, 상방향의 백레벨 반전시야각도 실시예 3과 비교해서 약 15도 악화하였다.

### 발명의 효과

특정의 구동전압에 설정된 구동용 트위스티드 네마틱형 액정셀과 네마틱 하이브리드 배향 보상필름을 짜맞추는 것에 의해, 종래에 없는 고콘트라스트, 광시야각화가 달성된다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항1

광학적으로 정의 일축성을 나타내는 액정성 고분자로부터 실질적으로 형성되며, 액정상태에 있는 액정성 고분자로 형성된 네마틱형 하이브리드 배향을 고정화시킨 적어도 하나의 보상필름, 전극을 갖춘 한 쌍의 투명기판과 이 기판 사이에 협지된 네마틱형 액정으로 구성된 구동용 트위스티드 네마틱형 액정셀, 그리고 이 액정셀의 상하에 배치된 2매의 편광판으로 구성되고, 단 전술한 액정셀을 구성하는 네마틱형 액정의 굴절률 이방성( $\Delta n$ )과 이 액정셀의 액정층의 두께( $d$ )와의 곱( $\Delta nd$ )이 200nm ~ 500nm의 범위인 것을 특징으로 하는 트위스티드 네마틱형 액정 표시장치.

#### 청구항2

제1항에 있어서, 광학적으로 정의 일축성을 나타내는 액정 고분자의 하나 또는 양쪽 말단에, 하나 또는 다수의 C3 내지 C20 장쇄 치환 또는 모노치환된 알킬기 또는 C2 또는 C20 장쇄 플루오로알킬기를 가지고 있는 액정표시장치.

#### 청구항3

액정성 고분자가 액정 폴리에스테르인 것을 특징으로 하는 액정표시장치의 구동방법.

#### 청구항4

제1항에 있어서,  $\Delta nd$  가 250nm ~ 470nm의 범위인 것을 특징으로 하는 액정표시장치.

#### 청구항5

광학적으로 정의 일축성을 나타내는 액정성 고분자로부터 실질적으로 형성되며, 액정상태에 있는 액정성 고분자로 형성된 네마틱형 하이브리드 배향을 고정화시킨 적어도 하나의 보상 필름, 전극을 구비한 한쌍의 투명기판과, 이 기판 사이에 협지된 네마틱형 액정으로 구성된 구동용 트위스티드 네마틱형 액정셀, 그리고 이 액정셀의 상하에 배치된 2매의 편광판으로 구성되고, 단 백색으로 표시될 때의 구동용 네마틱형 액정셀의 구동 전압을, 액정셀을 구성하는 네마틱형 액정 분자의 틸트각이 10° 내지 30°의 범위가 되도록 설정하는 것을 특징으로 하는 트위스티드 네마틱형 액정 표시장치.

#### 청구항6

제5항에 있어서, 광학적으로 정의 일축성을 나타내는 액정 고분자의 하나 또는 양쪽 말단에, 하나 또는 다수의 C3 내지 C20 장쇄 치환 또는 모노치환된 알킬기 또는 C2 또는 C20 장쇄 플루오로알킬기를 가지고 있는 액정표시장치.

#### 청구항7

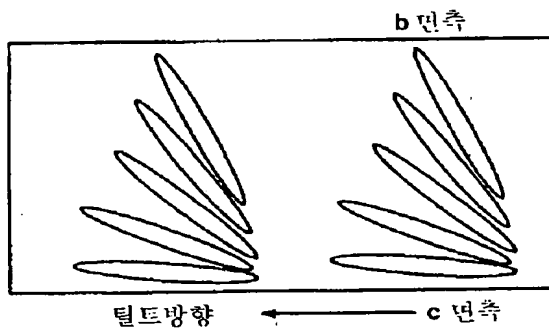
액정성 고분자가 액정 폴리에스테르인 것을 특징으로 하는 액정표시장치의 구동방법.

**청구항8**

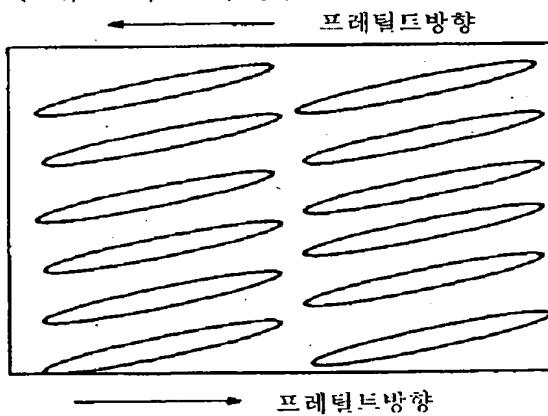
제5항에 있어서, 틸트각이 15°내지 25°의 범위인 것을 특징으로 하는 액정표시장치.

**청구항9**

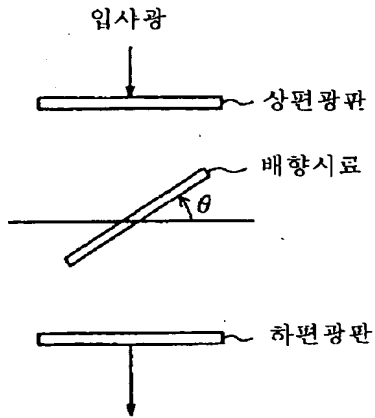
제5항에 있어서, 백색으로 표시될 때의 구동용 트위스티드 네마틱형 액정셀의 구동 전압을, 액정셀을 구성하는 네마틱형 액정 분자의 틸트각이 10°내지 30°의 범위가 되도록 설정하는 것을 특징으로 하는 트위스티드 네마틱형 액정표시장치.

**도면****도면1****도면2**

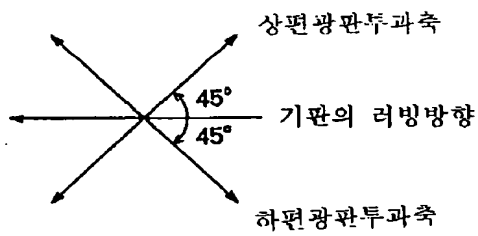
(트위스트각 0°의 경우)

**도면3**

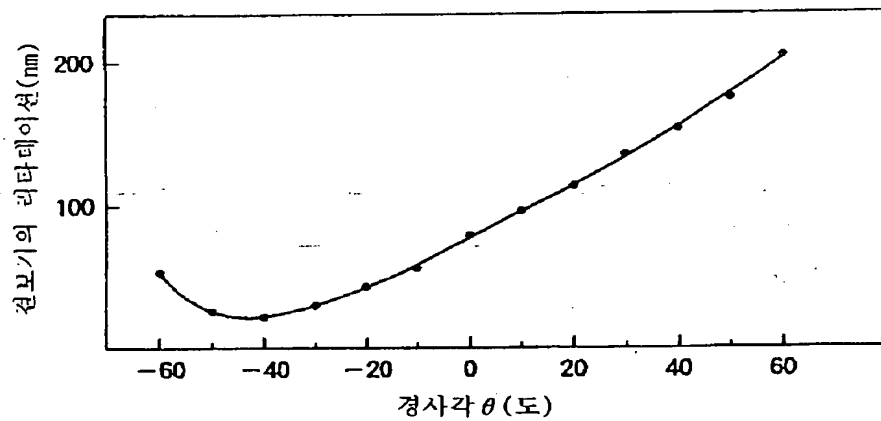




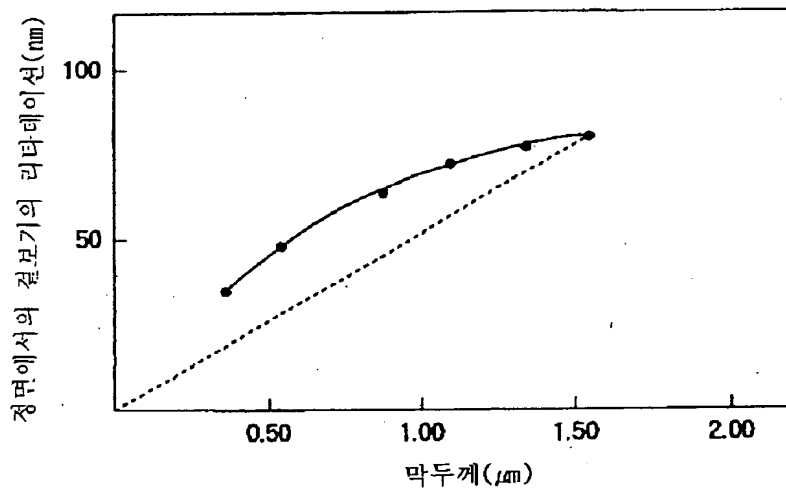
도면4



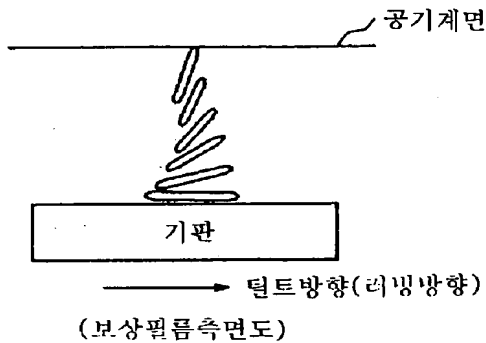
도면5



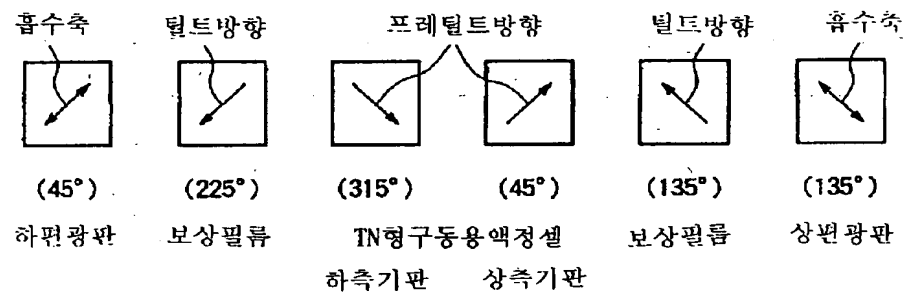
도면6



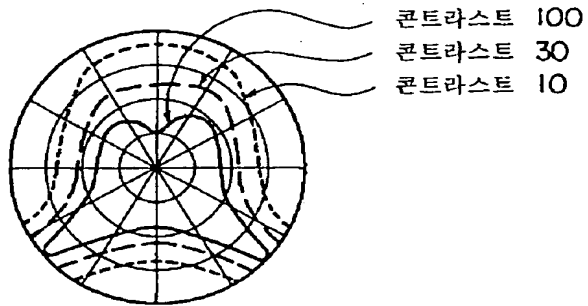
도면7



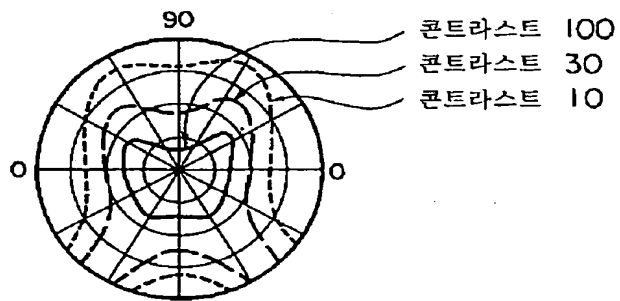
도면8



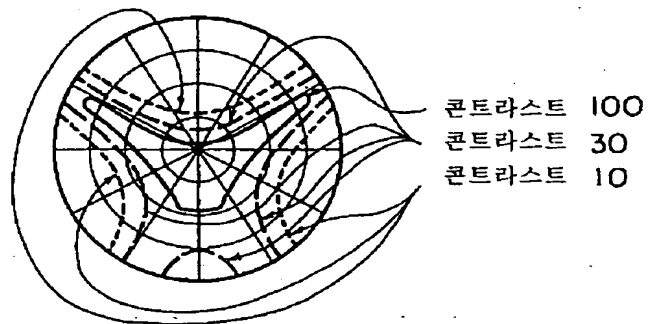
도면9



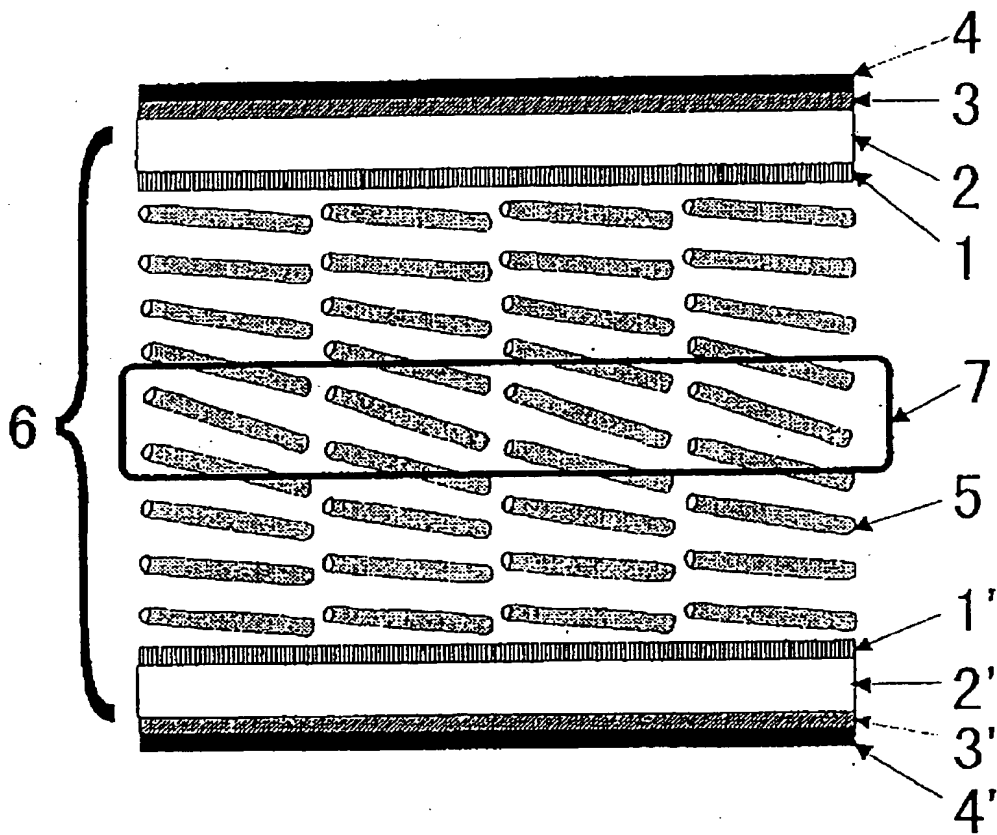
도면10



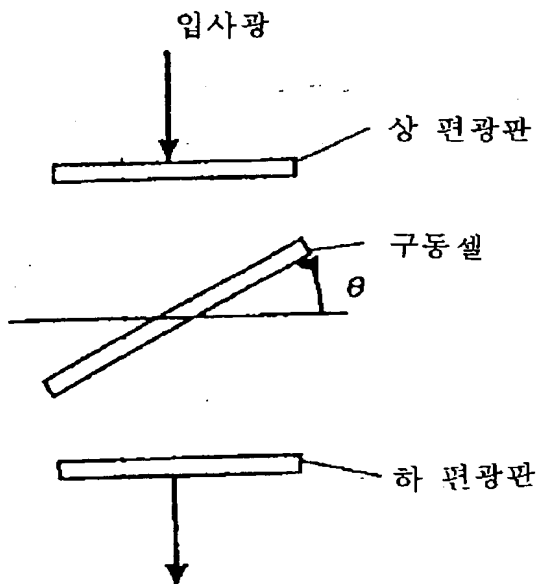
도면11



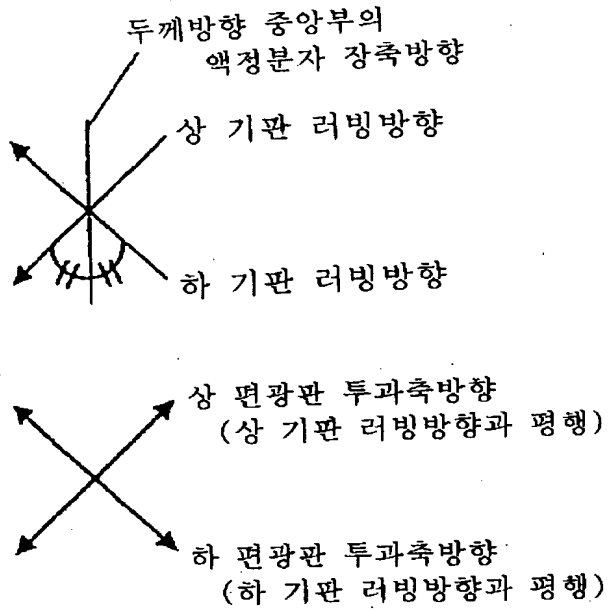
도면12



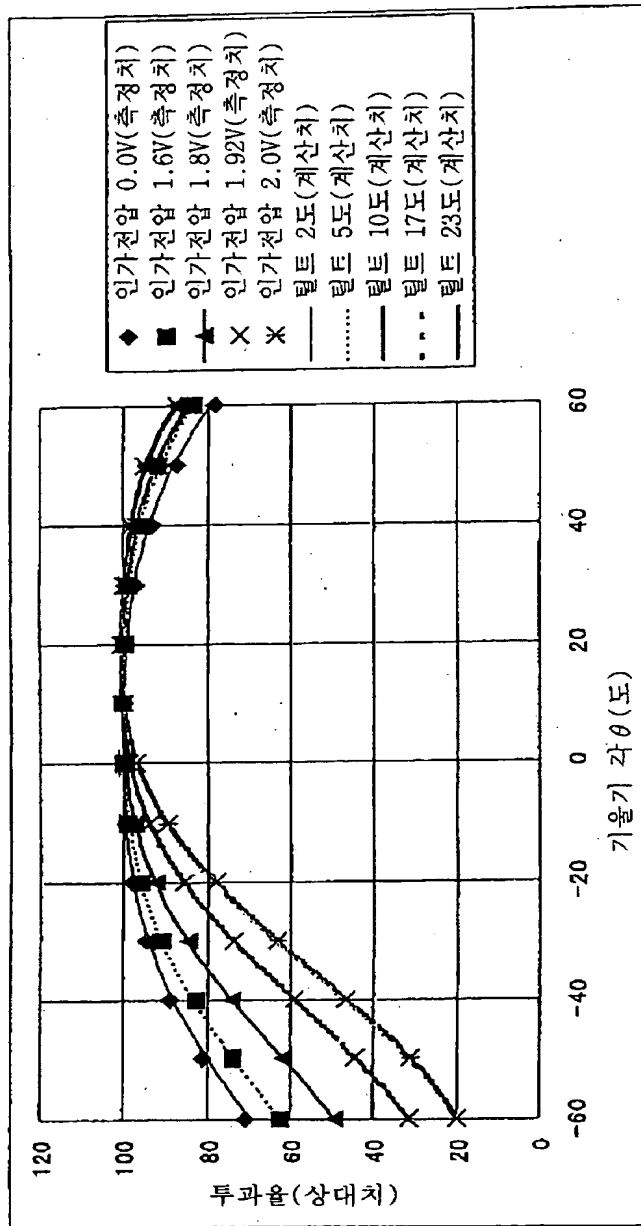
도면13



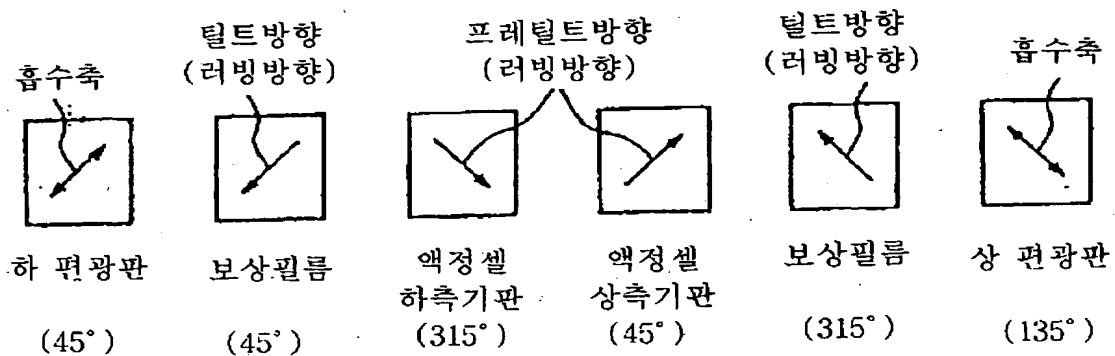
도면14



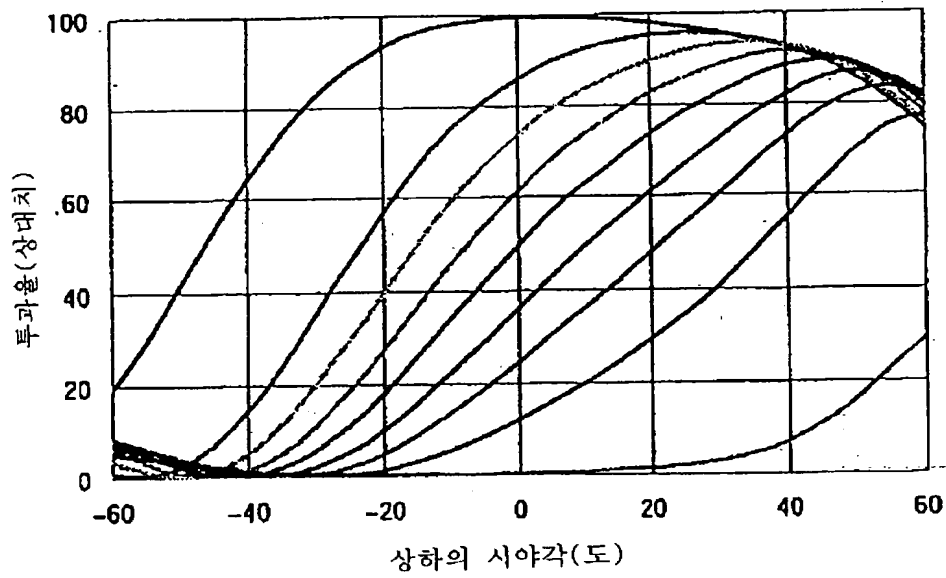
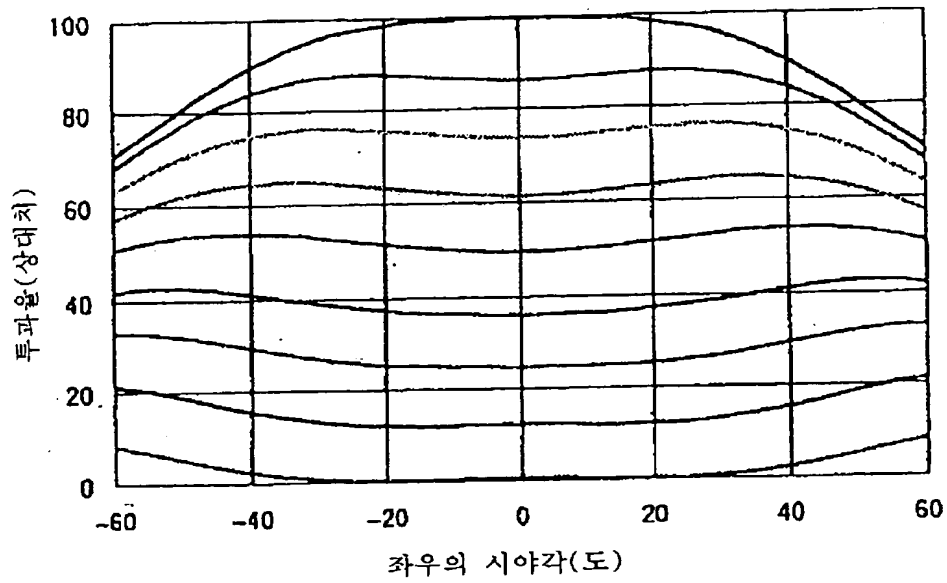
도면15



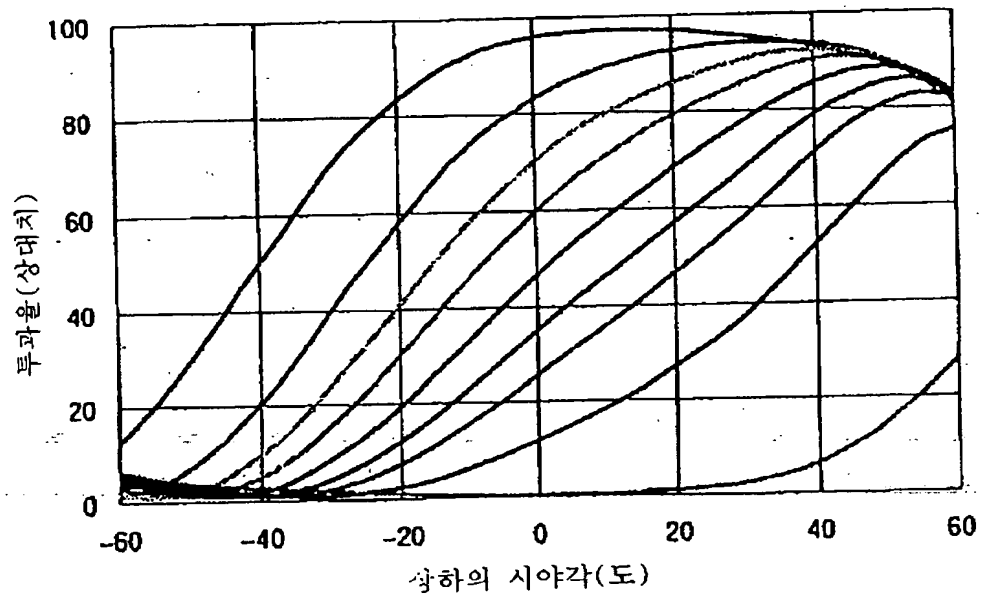
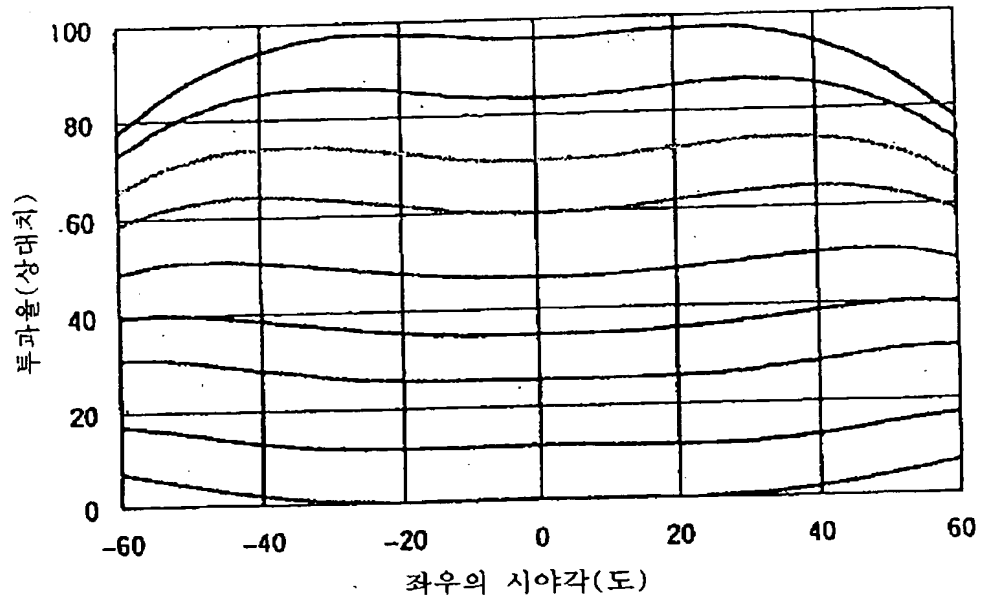
도면16



도면17

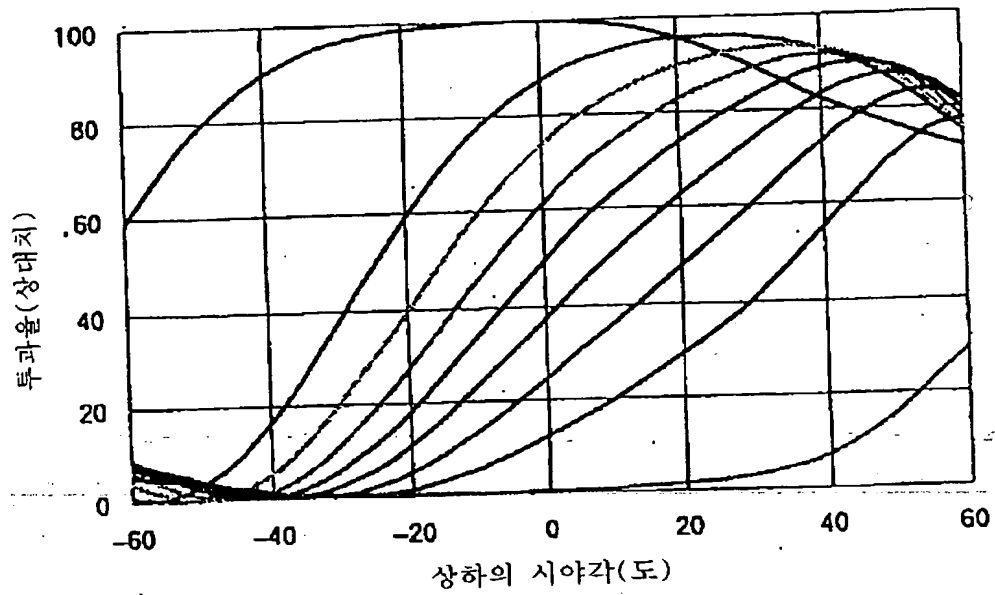
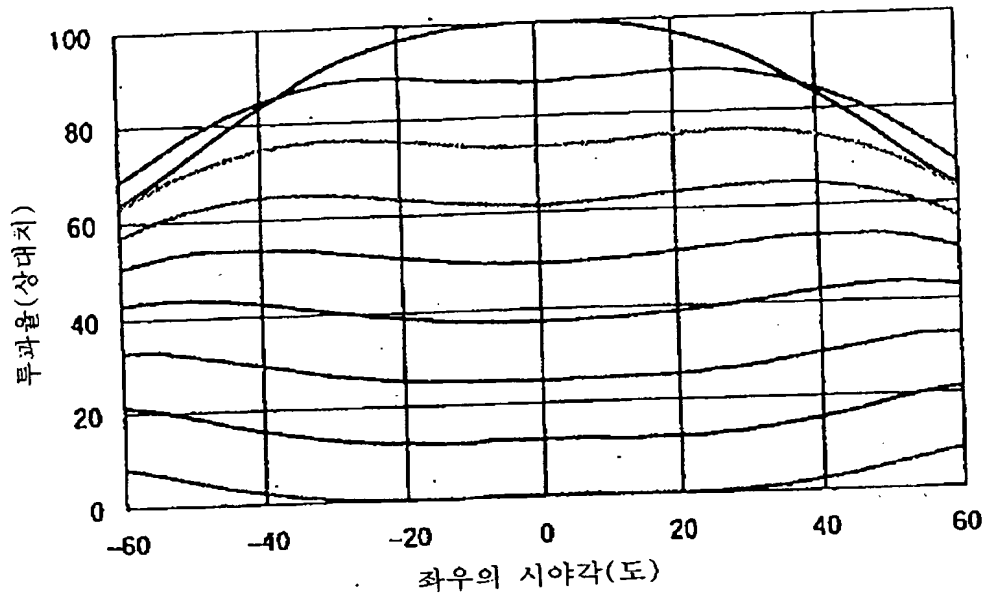


도면18

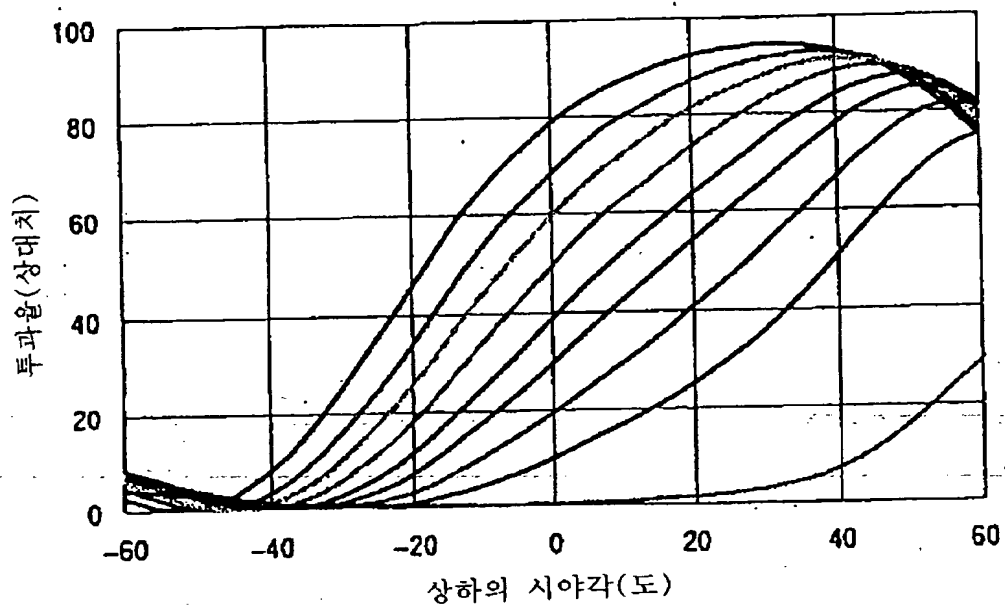
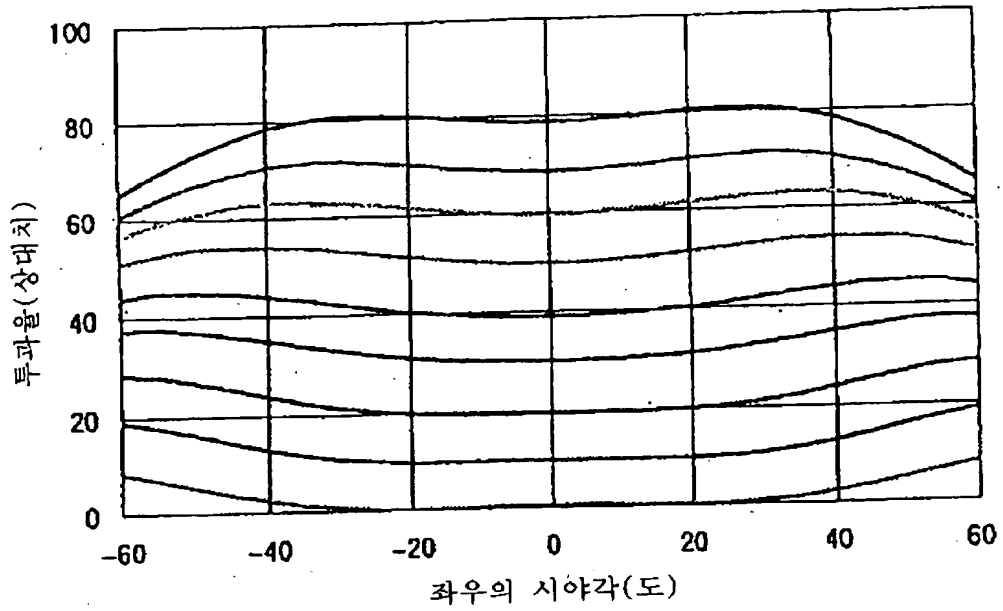


도면19

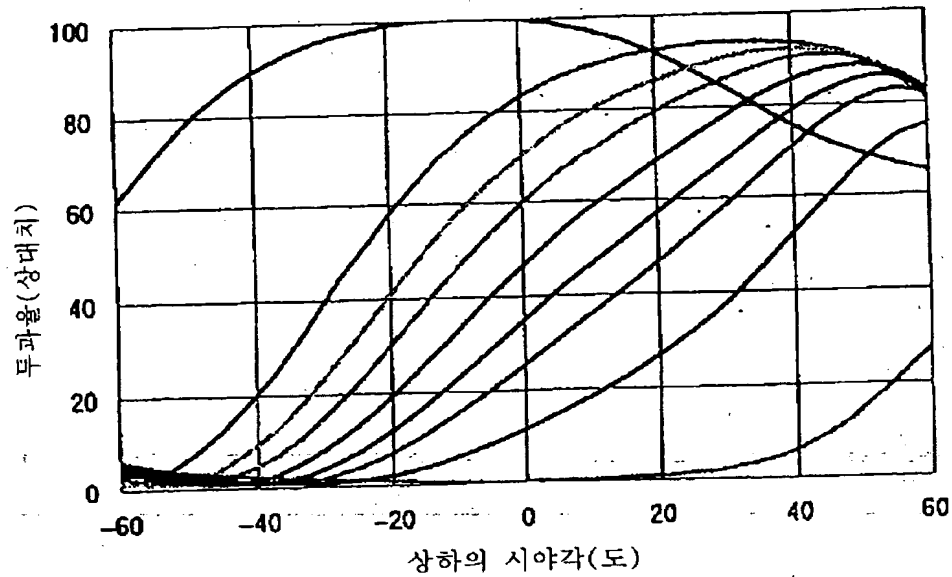
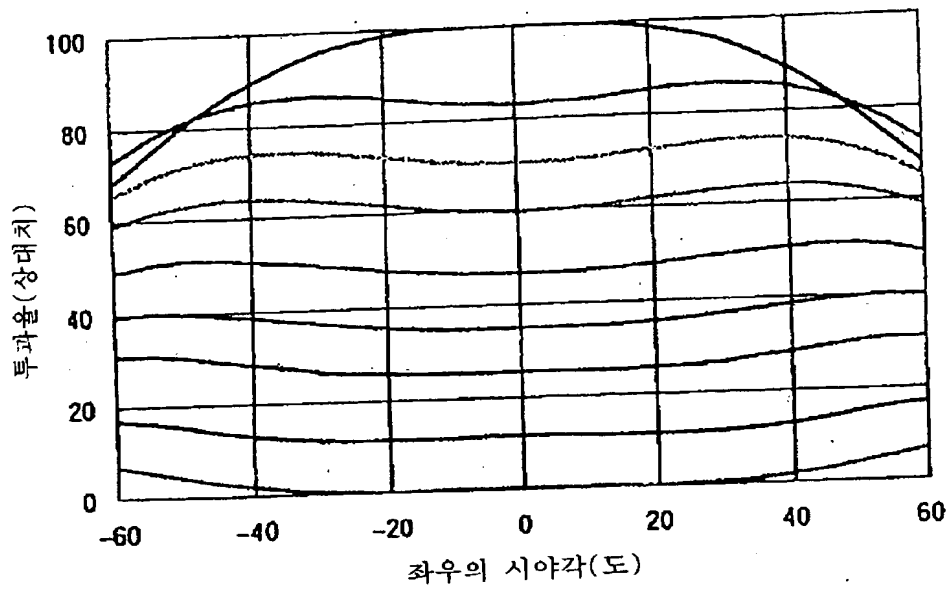




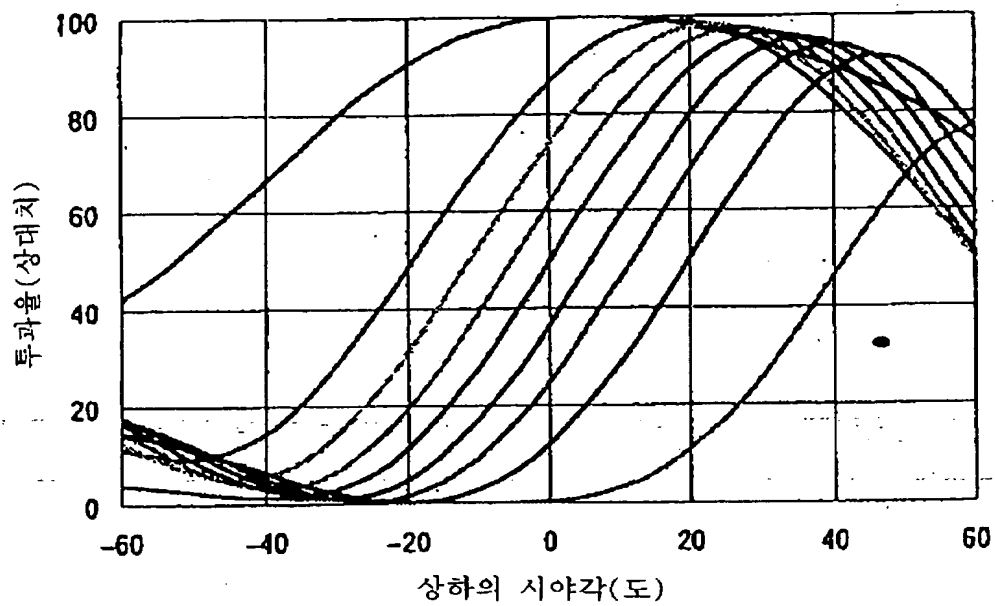
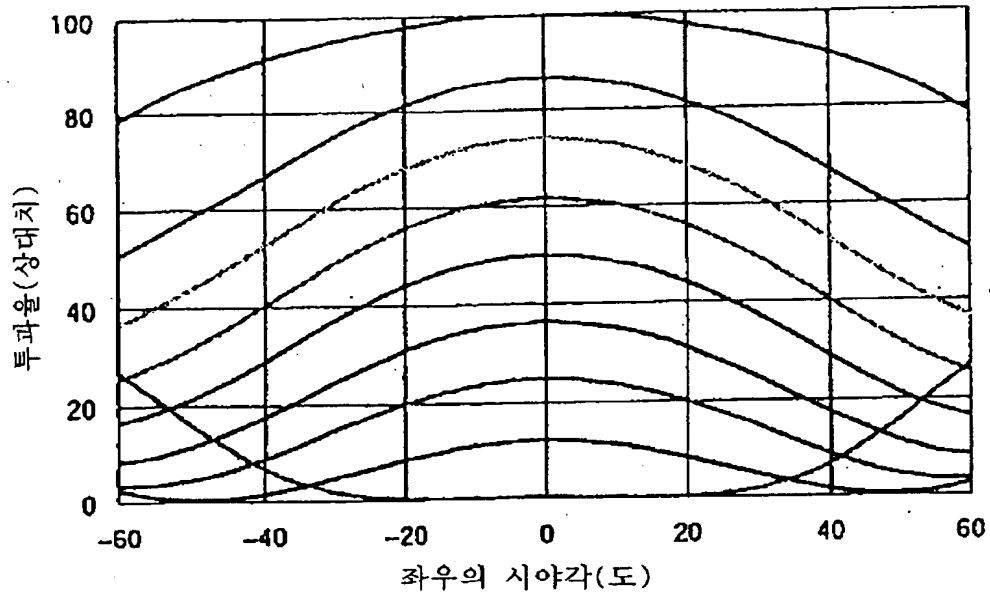
도면20



도면21



도면22



T S1/9

1/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012553665 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1999-359771/199931

XRAM Acc No: C99-106635

XRPX Acc No: N99-267989

**Liquid crystal display devices**

Patent Assignee: NIPPON OIL KK (NIOC ); NIPPON OIL CO LTD (NIOC ); NIPPON SEKIYU KK (NIOC )

Inventor: NUMAO Y; TOYOOKA T; YODA E

Number of Countries: 028 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 926534	A2	19990630	EP 98310722	A	19981224	199931 B
JP 11194325	A	19990721	JP 97360752	A	19971226	199939
JP 11194371	A	19990721	JP 97360751	A	19971226	199939
CN 1240273	A	20000105	CN 98111676	A	19981226	200021
KR 99063491	A	19990726	KR 9858844	A	19981226	200043

Priority Applications (No Type Date): JP 97360752 A 19971226; JP 97360751 A 19971226

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 926534 A2 E 77 G02F-001/1335

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

JP 11194325 A 47 G02F-001/133

JP 11194371 A 45 G02F-001/137

CN 1240273 A G02F-001/13

KR 99063491 A G02F-001/133

Abstract (Basic): EP 926534 A2

NOVELTY - Novel structure combines specific driving twisted nematic liquid crystal cell with nematic hybrid orientation compensation film.

DETAILED DESCRIPTION - The display device comprises at least one compensation film formed substantially from a liquid crystalline polymer with optically positive uniaxiality, in which the nematic hybrid orientation formed by the liquid crystalline polymer in liquid crystalline state has been fixed, and a driving twisted nematic liquid crystal cell constituted of a pair of transparent substrates equipped with electrodes and nematic liquid crystals sandwiched between the substrates, and two polarizing plates arranged up and down on the liquid crystal cell, where the product (DELTA n d) of the multiplying the refractive anisotropy (DELTA n) of the nematic liquid crystals by the thickness (d) of the liquid crystal layer in the liquid crystal cell is 200 to 500 (preferably 250-470) nm, and/or where the driving voltage of the driving twisted nematic liquid crystal cell when indicated in white is set in such way as to provide the tilt angle of nematic liquid crystal molecule equal 10- 30 ( preferably 15-25) degrees.

An INDEPENDENT CLAIM is also included for the method of driving the twisted nematic liquid crystal display where the driving voltage when indicated in white is set such as to produce the tilt angle of the nematic liquid crystal molecule as given above.

USE - as display devices for personal computers, portable TV sets, portable network terminals etc.

ADVANTAGE - The displays have higher contrast and wider viewing angles.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The drawing shows the iso-contrast curve as in Example above.

pp; 77 DwgNo 1/21

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred Structure: The liquid crystalline polymer or polymer molecule exhibiting optically positive uniaxiality has one or more 3-20C substituted or monosubstituted alkyl groups or 2-20C fluoro alkyl groups at one or both terminals. The liquid crystalline polymer is preferably liquid crystalline polyester.

Title Terms: LIQUID; CRYSTAL; DISPLAY; DEVICE

Derwent Class: A23; A32; A85; L03; P81; U14

International Patent Class (Main): G02F-001/13; G02F-001/133; G02F-001/1335; G02F-001/137

International Patent Class (Additional): C09K-019/00; G02B-005/30

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-E01D; A09-A02A; A12-L03B; L03-G05A

Manual Codes (EPI/S-X): U14-K01A1C

Polymer Indexing (PS):

<01>

\*001\* 018; D19 D18 D31 D76 D50 D86 D87 D88 D93; P1978-R P0839 D01 D50 D63 F41; H0293; H0011-R; S9999 S1627 S1605; S9999 S1285-R

\*002\* 018; P1081-R F72 D01; S9999 S1627 S1605; S9999 S1285-R

\*003\* 018; ND01; ND07; Q9999 Q8322 Q8264; Q9999 Q7501; Q9999 Q7512; Q9999 Q9449 Q8173; N9999 N7329 N7078 N7034 N7023; N9999 N7147 N7034 N7023; K9529 K9483; K9687 K9676; K9676-R; K9712 K9676; N9999 N6860 N6655; N9999 N6199 N6177; B9999 B5130 B4740; B9999 B4897 B4740; N9999 N5936 N5914; B9999 B5265 B4740; B9999 B5174 B5152 B4740; B9999 B4397 B4240; K9847-R K9790; N9999 N5856; B9999 B4331 B4240; B9999 B5243-R B4740; K9416

\*004\* 018; G3214 D01 D11 D10 D50 D69 D82 C1 7A; A999 A475; S9999 S1627 S1605

?

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**